



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 11 03 82

(21) PV 1655 - 82

(40) Zverejnené 27 05 83

(45) Vydané 01 11 84

224 809

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁷ C 07 C 61/29,
C 07 D 307/83,
C 07 C 51/347

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY,
KAVALA MIROSLAV ing. CSc.,
POLIEVKA MILAN ing. CSc.,
KOMORA LADISLAV ing. CSc.,
MATUŠKOVÁ MÁRIA RNDr., PRIEVIDZA,

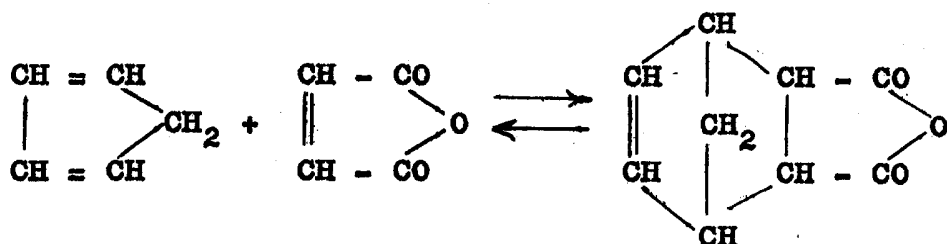
REPÁŠOVÁ IRENA ing., BRATISLAVA
SURAN PAVOL ing., TRNAVA

(54)

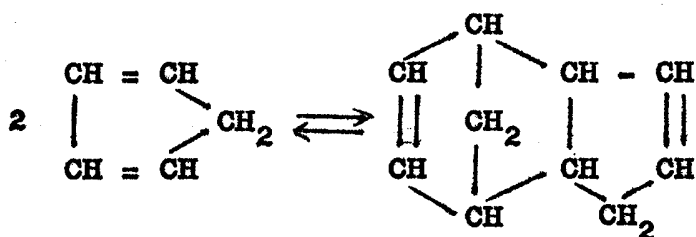
Spôsob výroby 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny a/alebo jej anhydridu

Vynález sa týka výroby kyseliny 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej a/alebo jej anhydridu (endometyléntetrahydroftalanhydridu) z dostupných petrochemických alebo koksochemických surovín technicky a ekonomicky nenáročným spôsobom, s využitím bežných aparátúr a zariadení.

Je dávno známe [Wassermann A.: Diels-Alder-Reaction, Organic Background and Physico-Chemical Aspects. Elsevier Publ. Co. (1965); Eisler B., Wassermann A.: J. Chem. Soc. 1953, 1943; Benford G. A., Wassermann A.: J. Chem. Soc. 1939, 362, 367; Kaufmann H., Wassermann A.: J. Chem. Soc. 1939, 870; Goppoldová M., Goppold M.: Chem. prům. 30, 362 (1980)] príprava 5-norbornén-2,3-dikarbónovej (dikarboxylovej) kyseliny (endometyléntetrahydroftalovej kyseliny), ako aj jej anhydridu [endometyléntetrahydroftalanhydrid; bicyklo-(2,2,1)-heptén-(5)-dikarbón-(2,3)-anhydrid] Diels-Alderovou adíciou cyklopentadiénu na kyselinu maleínovú, resp. maleínanhydrid. Pritom cyklopentadién je dién a maleínanhydrid, resp. kyselina maleínová dienofil. Známe sú tiež výsledky takejto adície viacerých konjugovaných diénov s maleínanhydridom, pričom k najväčším pozoruhodnostiam patrí zistenie [Craig D., Shipman J. J., Fowler F. B.: J. Am. Chem. Soc. 83, 2825 (1961); Craig D.: J. Am. Chem. Soc. 85, 1006 (1963)], že rýchlostná konštanta reakcie adície cyklopentadiénu s maleínanhydridom podľa rovnice



je až o tri poriadky vyššia než iných diénov. To sa technicky racionálne využilo [Kubička R., Goppoldová M.: Čs. autorské osvedčenie 149 504; Goppoldová M.: Chem. prům. 30, 408 (1980)] na odstraňovanie cyklopentadiénu z pyrolýznej C₅-frakcie maleínanhydridom alebo vodným roztokom kyseliny maleínovej za súčasnej výroby adičného produktu 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny, resp. jej anhydridu. Avšak cyklopentadién vystupuje v Diels-Alderovej reakcii nielen ako konjugovaný dién, ale tiež dienofil, takže je aj v pyrolýznej C₅-frakcii nestabilný, ľahko sa dimerizuje na dicyklopentadién podľa vzťahu



To zapríčiňuje znižovanie obsahu voľného cyklopentadiénu v uhlíkovodíkových frakciách, tým znižovanie výťažkov adičných produktov a sčasti i znečisťovanie finálneho produktu. Dimerizácia cyklopentadiénu na dicyklopentadién sa tak využíva práve na izoláciu cyklopentadiénu zo zmesí s inými konjugovanými diénmi a ďalšími uhlíkovodíkmi s blízkymi alebo dokonca prekrývajúcimi sa teplotami varu [US pat. 2 439 307; Palotas, Herakovics, Lili: Period. Polytech., Chem. Eng. (Budapest) 1969, 13 (1-2), 149], pričom vytvorený adičný produkt C₁₀ sa už ľahko oddelí od nízkovráciach C₅-uhlíkovodíkov. Potom pri syntézach či procesoch využívajúcich cyklopentadién ako východiskovú surovinu či monomér sa postupuje tak, že sa najskôr spravidla termicky štiepi či krakuje dicyklopentadién na cyklopentadién [NSR pat. 1 951 320; 2 019 596; US pat. 2 372 237; 2 490 866; 2 831 904; Kononov a iní: Bull. Akad. nauk SSSR, ser. Chim, 1953, 101; Vraný M., Bohdanecký M.: Chem. listy 49, 936 (1955)] a ten sa v ďalšom stupni hneď vedie na adíciu s maleínanhydridom, kyselinou maleínovou alebo na využitie. Depolymerizácia sa často robí v trubkovom reaktore, dokonca v organických inertných rozpúšťadlách ap.; najčastejšie pri teplotách v rozsahu 230 až 340 °C a čiastočne zvýšenom tlaku [Maďarský pat. 151 720 (1964); Kovacs M., Raskai B.: Chim. prom. 1962, (10), 712; US pat. 3 016 410; 769 813; 771 650; Kőbrich G., Flory K.: Tetrahedron Lett. 1966, 973; V. Brit. pat. 573 592; NSR pat. 881 943]. Tieto postupy však v prípade potreby vyrábať adičné produkty

cyklopentadiénu s maleínanhydridom, resp. kyselinou maleínovou si vyžadujú len izoláciu cyklopentadiénu zo zmesí uhl'ovodíkov cestou tvorby dicyklopentadiénu, ale tiež osobitné endotermické štiepenie na cyklopentadién, vrátane potrebných strojných a technologických zariadení. Tieto problémy rieši spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby kyseliny 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej a/alebo jej anhydridu uskutočňuje tak, že sa na dicyklopentadién pôsobí maleínanhydridom a/alebo kyselinou maleínovou pri teplote 130 až 340 °C a celkovom tlaku 0,05 až 10 MPa, prípadne za prítomnosti pomocných látok.

Výhodou spôsobu výroby podľa tohto vynálezu je nižšia energetická náročnosť výroby adičných produktov cyklopentadiénu s maleínanhydridom a/alebo kyselinou maleínovou, lebo v jednom technologickom stupni prebieha prakticky súčasne endotermický rozklad dicyklopentadiénu na cyklopentadién so súčasnou exotermickou adíciou in situ cyklopentadiénu na dienofil - maleínanhydrid, resp. kyselinu maleínovú. Ďalej menšia možnosť priebehu vedľajších reakcií cyklopentadiénu, menšia aparátúrna náročnosť procesu a dobrá reproduktovateľnosť výroby.

Dicyklopentadién potrebný na výrobu anhydridu 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny podľa tohto vynálezu môže byť petrochemického, koksochemického alebo iného pôvodu. Podobne je to aj s maleínanhydridom a kyselinou maleínovou, ktoré navyše môžu obsahovať aj ďalšie komponenty ako prímеси, ako kyselinu fumarovú, kyselinu jantárovú ap. Mólový pomer maleínanhydridu, resp. kyseliny maleínovej k dicyklopentadiénu je v rozsahu 1 : 0,1 až 1,0, spravidla najvhodnejší je však 1 : 0,5, počítané na čisté východiskové suroviny.

Reakčná teplota môže byť v rozsahu 130 až 340 °C, ale najvhodnejšie, ako z hľadiska rýchlosti rozkladu dicyklopentadiénu, tak aj ešte dostatočnej termickej stability vytvoreného adičného produktu s maleínanhydridom, resp. kyselinou maleínovou (rovnováha dostatočne posunutá na pravú stranu rovnice), je teplota 160 až 240 °C. Proces možno uskutočňovať pri zníženom i zvýšenom tlaku, z hľadiska nenáročnosti výrobného zariadenia je najvhodnejšie pracovať pri tlaku blízkom atmosferickému. Reakčné prostredie

a prípadne aj suroviny je vhodné inertizovať, napr. odsaním vzduchu, prefúkaním dusíkom, oxidom uhličitým alebo inými inertnými plynmi. Ako pomocné látky prichádzajú do úvahy hlavne inertné organické rozpúšťadlá, vhodné sú najmä čisté látky alebo užšie frakcie, ak sa pracuje pri tlaku blízkom atmosferickému, spravidla s teplotou varu nad aplikovanou teplotou procesu výroby adičných produktov. Prednosť majú termicky stále organické zlúčeniny, ako alkylbenzény (xylény, diizopropylbenzén, dodecylbenzén) a iné alkylarylzlúčeniny, n-alkány C_6 až C_{13} , ropné frakcie s teplotou varu 100 až 300 °C ap. Menej vhodná je voda a chlórované uhlíkovodíky. Ďalej k pomocným látkam patria stabilizátory, zvlášť inhibítory radikálovej polymerizácie, teplotne dostatočne stále antioxydanty (napr. 2,6-di-terc-butyl-4-metylfenol, alkylsubstituovaný p-fenyléndiamín ap.), prípadne katalyzátory Diels-Alderovej adície.

Kritériom ukončenia vlastnej syntézy je spravidla úplná konverzia dicyklopentadiénu.

Surový adičný produkt možno aplikovať jednak bez ďalšej úpravy ako taký (spravidla po šupinkovaní, granulovaní či práškovaní), najčastejšie sa však prekryštalizuje z organického rozpúšťadla či organických rozpúšťadiel alebo vody, ďalej predestiláciou, najmä za zníženého tlaku, destiláciou s vodnou parou, extrakciou polárnymi alebo nepolárnymi rozpúšťadlami, rafináciou alebo pôsobením adsorbentov, ako bieliacej hlinky, syntetických alebo prírodných zeolitov, aktívneho uhlia ap.

Spôsob podľa tohto vynálezu sa najjednoduchšie uskutočňuje diskontinuálne, ale možno ho realizovať aj polokontinuálne a kontinuálne.

Ďalšie podrobnosti, ako aj výhody spôsobu výroby podľa tohto vynálezu sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do trojhrdlej banky o objeme 250 cm³ opatrenej miešadlom, spätným chladičom a teplomerom sa dá 66 g dicyklopentadiénu a 98 g maleínanhydridu, takže mólový pomer maleínanhydridu k dicyklopentadiénu je 1 : 0,5. Zmes sa za neustáleho miešania vyhreje na teplotu 170 °C a pri tejto teplote a tlaku rovnajúcomu sa atmosferickému v laboratóriu, t. j. 98,9 kPa, sa udržiava počas 5 h. Potom sa

produkt ochladí, zváží a analyzuje. Získa sa 163,1 g pevného produktu slabožltého sfarbenia tohto zloženia (% hmot.): 0,05 dicyklopentadién; 9,3 maleínanhydrid; 33,9 anhydrid-5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (exo stereošpecifická forma); 22,3 anhydrid-5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (endo stereošpecifická forma); 0,5 5-norbornén-2,3-dikarboxylová kyselina. Zvyšok do 100 % tvoria látky živičnatého charakteru. Konverzia dicyklopentadiénu dosahuje 99,9 %. Získaný produkt má brómové číslo 75,67 g Br/100 g; číslo kyslosti 422,5 mg KOH/g a číslo zmydelnenia 630,9 mg KOH/g.

Príklad 2

Postupuje sa podobne, ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že pred vyhrievaním sa reakčný priestor inertizuje prefúkaním dusíkom a navyše doreakčného prostredia sa dá 0,5 g 2,6-di-terc-butyl-4-metylfenolu a na spätný chladič sa dá vodný uzáver proti prístupu vzduchu. Získa sa 163,8 g pevného produktu slabožltého sfarbenia, v ktorom na rozdiel od príkladu 1 je len 1,3 % hmot. nezreagovaného maleínanhydridu.

Príklad 3

Do trojhrdlej banky o objeme 250 cm³ opatrenej miešadlom, spätným chladičom a teplomerom sa dá 74,6 g dicyklopentadiénu koksochemického pôvodu (čistoty 88,5 % hmot.) a 98 g maleínanhydridu, takže mólový pomer dicyklopentadién : maleínanhydrid = 0,5 : 1. Zmes sa za neustáleho miešania vyhreje na teplotu 170 °C a pri tejto teplote a tlaku rovnajúcomu sa tlaku vzduchu v laboratóriu, t. j. 98,9 kPa, sa udržiava počas 5 h. Potom sa produkt ochladí, zváží a analyzuje sa. Získa sa 171,3 g pevného produktu tmavohnedej farby tohto zloženia (% hmot.): 0,67 maleínanhydrid; 30,35 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (exo stereošpecifická forma); 16,93 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (endo stereošpecifická forma). Zvyšok do 100 % tvoria látky živičnatého charakteru.

Dosiahne sa tak konverzia maleínanhydridu 98,9 % a prakticky úplná konverzia dicyklopentadiénu. Získaný produkt má brómové číslo 90,21 g Br/100 g, číslo kyslosti 361,2 mg KOH/g a číslo zmydelnenia 640,8 mg KOH/g.

Príklad 4

224 809

Do rotačného autoklávu o objeme 1 dm^3 sa naváži 100 g dicyklopentadiénu, 149 g maleínanhydridu a 100 g xylénu, takže mólový pomer dicyklopentadién : maleínanhydrid = 0,5 : 1. Po uzavretí sa autokláv prefúka dusíkom a dotlačí dusíkom na celkový tlak v autokláve 4 MPa. Obsah autoklávu sa za neustálej rotácie vyhreje na teplotu 240°C . Tlak v autokláve stúpne na 7,4 MPa. Po 5 h sa obsah autoklávu ochladí, odplyní a produkt sa po vybratí a oddelení kvapalnej fázy od pevnej fázy zváži a analyzuje. Získa sa 217 g kvapalného produktu a 121,6 g pevného produktu hnedej farby. Pevný produkt má toto zloženie (% hmot.): 0,31 maleínanhydrid; 55,1 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (exo stereošpecifická forma); 11,9 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (endo stereošpecifická forma).

Kvapalný produkt má toto zloženie (% hmot.): 45,6 xylén; 0,85 maleínanhydrid; 16,7 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny; 12,5 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny. Zvyšok do 100 % v oboch častiach produktu tvoria látky živočíchového charakteru. Konverzia maleínanhydridu dosiahne 98,5 % a prakticky úplná konverzia dicyklopentadiénu.

Získaný pevný produkt má brómové číslo 75,17 g Br/100 g, číslo kyslosti 317,2 mg KOH/g, číslo zmydelnenia 581,7 mg KOH/g a kvapalný produkt má číslo kyslosti 202,0 mg KOH/g a číslo zmydelnenia 407,5 mg KOH/g.

Príklad 5

Postupuje sa podobne ako v príklade 4, len miesto 149 g maleínanhydridu sa použije 176,4 g kyseliny maleínovej, pričom konverzia kyseliny maleínovej dosiahne 98 % pri úplnej konverzii dicyklopentadiénu; výtťažok 5-norbornén-2,3-dikarboxylových kyselín je podobný ako ich anhydridov v príklade 4.

- 7 -

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

224 809

1. Spôsob výroby 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny a/alebo jej anhydridu, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa na dicyklopentadién pôsobí maleínanhydridom a/alebo kyselinou maleínovou pri teplote 130 až 340 °C a celkovom tlaku 0,05 až 10 MPa, prípadne za prítomnosti pomocných látok.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa na dicyklopentadién pôsobí maleínanhydridom a/alebo kyselinou maleínovou pri teplote 160 až 240 °C.

3. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že sa na dicyklopentadién pôsobí maleínanhydridom a/alebo kyselinou maleínovou pri celkovom tlaku 0,09 až 1 MPa.

4. Spôsob podľa bodu 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že sa na dicyklopentadién pôsobí maleínanhydridom a/alebo kyselinou maleínovou za prítomnosti pomocných látok, ako rozpúšťadiel, inhibítorov polymerizácie, antioxydantov, katalyzátorov Diels-Aldrovej kondenzácie.

5. Spôsob podľa bodov 1 až 4, vyznačujúci sa tým, že vytvorený adičný produkt sa izoluje a/alebo rafinuje, ako predestilovaním, prekryštalizáciou, extrakciou, pôsobením adsorbentov.