

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

82 026

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,25

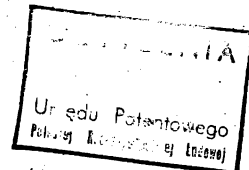
Zgłoszono: 02.09.1972 (P. 157573)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 61/16

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1975



Twórcy wynalazku: Maria Jarzyńska, Piotr Penczek, Jan Kwiatkowski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania bezwodników kwasowych przez reakcję bezwodnika maleinowego z węglowodorami dienowymi

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezwodników kwasowych przez reakcję dienową bezwodnika maleinowego z węglowodorami o steżonym układzie wiązań podwójnych.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania bezwodników kwasowych z bezwodnika maleinowego i węglowodorów dienowych C_4-C_6 polegają przede wszystkim na syntezie indywidualnych związków chemicznych z odpowiednich czystych węglowodorów: bezwodnika kwasu cyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2 z butadienu, bezwodnika kwasu 3-metylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2 z pentadienu-1,3, bezwodnika kwasu 4-metylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2 z izoprenu, bezwodnika kwasu dwucyklo [1,1,2]-hepteno-5-dwukarboksylowego-2,3 z cyklopentadienu, bezwodnika kwasu 3,6-dwumetylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2 z heksadienu-2,4, bezwodnika kwasu 3/4-metylodwucyklo[1,1,2]hepteno-5-dwukarboksylowego-2,3 z metylocyklopentadienu.

Znany jest także sposób wytwarzania bezwodnika kwasu cyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2 o czystości 98–99% w frakcji C_{4+} , której podstawowym składnikiem dienowym jest butadien. Mieszaninę bezwodników kwasowych — produktów przyłączenia bezwodnika maleinowego do węglowodorów dienowych C_6 , jak heksadien-1,3, heksadien-2,4 i cykloheksadien-1,3, zawartych w odpadowej frakcji heksadienowej z syntezy butadienu według Lebediewa, uzyskano przez ogrzewanie bezwodnika maleinowego z tą frakcją i oddestylowanie nie przereagowanych węglowodorów.

Obecnie stwierdzono, że bezwodniki kwasowe nadające się jako półprodukty do dalszych syntez uzyskuje się przez reakcję dienową bezwodnika maleinowego z węglowodorami o sprzężonym układzie wiązań podwójnych w ten sposób, że jako węglowodory stosuje się węglowodory dienowe zawarte w produktach pirolizy benzyn lub oleju gazowego zawierających frakcję C_5 lub wydzielonej z tych produktów przez destylację frakcji C_{5+} , przy czym głównymi składnikami dienowymi są pentadien-1,3, cyklopentadien i izopren. Reakcję bezwodnika maleinowego z węglowodorami dienowymi zawartymi we frakcji C_{5+} przeprowadza się albo pod ciśnieniem atmosferycznym, przepuszczając odgazowaną częściowo lub całkowicie frakcję C_{5+} przez warstwę stopionego lub rozpuszczonego bezwodnika maleinowego w temperaturze 70–110°C albo pod ciśnieniem zwiększonym, korzystnie do 5 atm, odpowiadającym prężności par frakcji C_{5+} w danym zakresie temperatury, ogrzewając bezwodnik maleinowy z frakcją C_{5+} w zamkniętym reaktorze ciśnieniowym. W tym ostatnim

przypadku temperaturę reakcji dobiera się korzystnie tak, aby była ona wyższa od temperatury krzepnięcia bezwodnika maleinowego i zawartej w mieszaninie reakcyjnej mieszaniny bezwodników kwasowych. Drugi z wymienionych sposobów można także stosować w przypadku zastosowania produktów pirolizy benzyn lub oleju gazowego, zawierających frakcję C_5 , jako surowca wyjściowego do reakcji z bezwodnikiem maleinowym. Stosuje się taką ilość frakcji C_5 lub produktów pirolizy zawierających frakcję C_5 , aby stosunek molowy bezwodnika maleinowego do sumy dienów zawartych w mieszaninie węglowodorów wynosił od 1:0,8 do 1:1,3. Najkorzystniej stosuje się niewielki nadmiar dienów, aby umożliwić całkowite przereagowanie bezwodnika maleinowego.

Głównymi składnikami dienowymi produktów pirolizy, zawierających frakcję C_5 , lub frakcji C_5 stosowanych w sposobie według wynalazku są następujące węglowodory: pentadien-1,3, izopren, cyklopentadien oraz niewielka ilość butadienu. Poza tym wymienione mieszaniny węglowodorów mogą zawierać niewielkie ilości wyższych dienów, jak heksadien-1,3 i heksadien-2,4. Mieszanina bezwodników kwasowych wytwarzana sposobem według wynalazku składa się więc głównie z bezwodników następujących kwasów: 3-metylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2, 4-metylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2 i dwucyklo-[1,1,2]hepteno-5-dwukarboksylowego-2,3, a także w mniejszej ilości cyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2. Poza tym mogą występować w mniejszej ilości bezwodniki kwasu 3,6-dwumetylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2 i 3-etylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2.

Wymienione bezwodniki kwasowe wyodrębnia się z mieszaniny reakcyjnej przez oddestylowanie nie przereagowanych węglowodorów i ewentualnie niewielkiej ilości bezwodnika maleinowego. Gotowy produkt korzystnie oczyszcza się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. W celu uzyskania mieszaniny bezwodników kwasowych, która jest cieczą krystalizującą częściowo dopiero po pewnym czasie przechowywania w temperaturze pokojowej i dzięki temu umożliwia łatwy transport i dozowanie, stosuje się korzystnie frakcję węglowodorową, w której stosunek łącznej zawartości izoprenu i trans-pentadienu-1,3 do zawartości cyklopentadienu wynosi od 1:1 do 4:1. Łączna zawartość węglowodorów dienowych w stosowanej mieszaninie węglowodorów wynosi korzystnie 5–80%.

Przykład I. Do autoklawu wprowadza się 835 g bezwodnika maleinowego i 6500 g niestabilizowanej benzyny popirolitycznej, zawierającej frakcję C_5 . Użyty wsad benzynowy zawiera 9,5% dienów, w tym 1,1% butadienu, 4,4% izoprenu, 2,3% pentadienu-1,3 i 1,7% cyklopentadienu. Zawartość autoklawu utrzymuje się w temperaturze 85°C przez 1 h. Z surowego produktu oddestylowuje się nie przereagowane węglowodory i bezwodnik maleinowy jako przedgon, a jako frakcję główną odbiera się pod ciśnieniem 1–4 mm Hg w temperaturze 135–145°C mieszaninę bezwodników kwasowych – produktów reakcji bezwodnika maleinowego z wymienionymi węglowodorami dienowymi. Wydajność w przeliczeniu na wprowadzony bezwodnik maleinowy wynosi 91,6%. Temperatura krzepnięcia produktu wynosi 73°C.

Przykład II. Przez warstwę 600 g stopionego bezwodnika maleinowego o wysokości 120 cm, utrzymaną w temperaturze 80–90°C, przepuszcza się odgazowaną w temperaturze 70°C frakcję C_5 , zawierającą łącznie 26,3% dienów, w tym 7,1% butadienu, 9,3% izoprenu, 3,5% pentadienu i 6,4% cyklopentadienu. Analizując skład gazów odlotowych, reguluje się szybkość przepływu odgazowanych węglowodorów w taki sposób, aby pochłonięciu ulegało 95% wagowych dienów. Z mieszaniny poreakcyjnej wyodrębnia się przez destylację utworzone bezwodniki kwasowe jako frakcję wrzącą w zakresie temperatury 140–160°C pod ciśnieniem 5–7 mm Hg. Wydajność w przeliczeniu na wprowadzony bezwodnik maleinowy wynosi 76,3%. Temperatura krzepnięcia produktu wynosi 83°C.

Przykład III. W sposób analogiczny, jak w przykładzie II, poddaje się reakcji bezwodnik maleinowy i frakcję C_5 , zawierającą 1,5% butadienu, 9,3% izoprenu, 3,3% pentadienu-1,3 i 6,4% cyklopentadienu. Reakcję przeprowadza się w temperaturze 80–85°C. Produkt wyodrębnia się jak w przykładzie II. Wydajność w przeliczeniu na wprowadzony bezwodnik maleinowy wynosi 83,4%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bezwodników kwasowych, przez reakcję bezwodnika maleinowego z węglowodorami dienowymi, z n a m i e n n y t y m, że jako węglowodory stosuje się węglowodory dienowe zawarte w produktach pirolizy benzyn lub oleju gazowego, zawierających frakcję C_5 , lub w wydzielonej z tych produktów przez destylację frakcji C_5 , przy czym głównymi składnikami dienowymi są pentadien-1,3, cyklopentadien i izopren.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawartość węglowodorów dienowych w stosowanej mieszaninie węglowodorów wynosi 5–80% wagowych.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, z n a m i e n n y t y m, że stosunek łącznej ilości izoprenu i trans-pentadienu-1,3 do ilości cyklopentadienu wynosi od 1 : 1 do 4 : 1.

4. Sposób według zastrz. 1—3, z n a m i e n n y t y m, że reakcję przeprowadza się pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym do 5 atm, korzystnie w temperaturze wyższej od temperatury krzepnięcia bezwodnika maleinowego i zawartej w mieszaninie reakcyjnej mieszaniny bezwodników kwasowych.