

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

108316

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl.²
CO7D 333/08

Zgłoszono: 02.08.78 (P. 208832)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.06.79

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1980

Twórcy wynalazku: Kazimierz Okoń, Zofia Wróblewska, Teresa Karasik

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Krakowska,
Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania czterohydrotiofenu służącego jako nawaniacz gazu ziemnego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czterohydrotiofenu (THT), nawaniacza gazu ziemnego.

Znane są sposoby wytwarzania czterohydrotiofenu (THT), bazujące przede wszystkim na czterohydrofuranie przy użyciu H_2S lub $S + H_2O$ w obecności katalizatorów tlenkowo – siarczkowych różnych pierwiastków, w procesach wysokotemperaturowych ($400 - 600^\circ C$) oraz wysokociśnieniowych ($200 - 400$ ata) z literatury patentowej opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2899144 (1959) i nr 3197483 (1965), opis patentowy brytyjski nr 913584 (1962), opis patentowy węgierski nr 156383 (1962), opis patentowy RFN nr 1224749 (1964). Znana jest również nisko wydajna metoda wytwarzania czterohydrotiofenu (THT) w roztworach, w której wychodzi się z 1,4 dwuchloro(bromo) – utanu i $Na_2S - ED$. Wolf i K. Folken, org, Reactions 6,410 (1951).

Znana jest także reakcja dienowa butadienu i SO_2 z wytworzeniem dwutlenku – 1,1-dwuhydro-2,5 – tiofenu i dwutlenku – 1,1-dwuhydro-2,3tiofenu – H. Staudinger, opis patentowy niemiecki nr 506839 (1930) i Ber, 68 B, 455 (1939), J. Bailey i Earl W. Cummins, J. Am.Chem.Soc, 76 1932 (1954).

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania czterohydrotiofenu (THT) na bazie butadienu i SO_2 , będących dostępnymi surowcami oraz w warunkach bezciśnieniowych i niskotemperaturowych. Cel ten został osiągnięty w ten sposób, że w pierwszym etapie syntezy czterohydrotiofenu (THT) butadien i SO_2 o stosunku stechiometrycznym butadienu do SO_2 równym 1:3 poddaje się reakcji dienowej i otrzymuje mieszaninę dwutlenku – 1,1-dwuhydro-2,5 – tiofenu i dwutlenku – 1,1-dwuhydro-2,3 – tiofenu o temperaturze wrzenia $49 - 64^\circ C$ zarówno w warunkach bez rozpuszczalnikowych, jak i w benzenie.

W przypadku użycia alkoholu metylowego lub innych wodorodonorów jako rozpuszczalników lub reagentów obok powyższych produktów powstaje również produkt uwodornienia – dwutlenek-1,1-czterohydrotiofenu, posiadający temperaturę topnienia $20 - 21^\circ C$. Mieszanina dwutlenku 1,1-dwuhydro-2,5-tiofenu, dwutlenku 1,1-dwuhydro-2,3-tiofenu i dwutlenku-1,1-czterohydrotiofenu topi się w zakresie $38 - 62^\circ C$, a wydajność mieszanin wynosi 80–90%, w zależności od temperatury, stosunków stechiometrycznych reagentów, ciśnienia i czasu oddziaływania butadienu i SO_2 . W drugim etapie syntezy czterohydrotiofenu (THT) mieszaninę dwutlenku

1,1-dwuhydro-2,5-tiofenu i dwutlenku 1,1-dwuhydro-2,3-tiofenu lub dwutlenku 1,1-dwuhydro-2,5-tiofenu, dwutlenku 1,1-dwuhydro-2,3-tiofenu i dwutlenku 1,1-czterohydrotiofenu odtlenia się i uwodornia za pomocą wodorku litowoglinowego LiAlH_4 lub układu ($\text{AlCl}_3 + 4 \text{LiH}$).

Odtlenienie i uwodornienie wykonuje się w warunkach bezciśnieniowych i niskotemperaturowych.

Poniższe przykłady bliżej określają wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

Etap I.

Przykład I. (bez rozpuszczalnika).

1 mol butadienu i 3 mole SO_2 oraz 0,02 mola pirogalolu, jako inhibitora, wprowadza się do autoklawu ze stali kwasoodpornej pozostawiając masę reakcyjną na 6 dni w temperaturze pokojowej. Powstaje mieszanina produktów: 1,1-dwutlenku-2,5-dwuhydrotiofenu i 1,1-dwutlenku-2,3-dwuhydrotiofenu o temperaturze topnienia 49–64°C z wydajnością 85%. Przy stosunku butadienu do SO_2 1:2 wydajność spada do 70%.

Przykład II. (w benzenie)

1 mol butadienu i 3 mole SO_2 oraz 0,02 mola hydrochinonu, jako inhibitora, rozpuszcza się w 88 ml benzenu, umieszczonego w autoklawie ze stali kwasoodpornej. Całość ogrzewa się 6 godzin w temperaturze 90°C. Otrzymuje się mieszaninę produktów o temperaturze topnienia 49–63°C z wydajnością 75%.

Przykład III. (w alkoholu metylowym)

1 mol butadienu i 3 mole SO_2 oraz 0,02 mola hydrohinonu rozpuszcza się w 54 ml alkoholu metylowego (wodorodonor), umieszczonego w autoklawie ze stali kwasoodpornej. Całość ogrzewa się 6 godzin w temperaturze 90°C. Otrzymuje się mieszaninę produktów o temperaturze topnienia 38–62°C z wydajnością 85%.

Etap II

Przykład IV (wodorek litowoglinowy LiAlH_4)

1 mol mieszaniny oraz 3 mole LiAlH_4 umieszcza się w kolbie z chłodnicą zwrotną, a następnie dodaje się 1000 ml bezwodnego eteru. Całość ogrzewa się 5 godzin przy energicznym mieszaniu w temperaturze wrzenia eteru. Nieprzereagowany LiAlH_4 rozkłada się wodą i kwasem solnym. Eter i związek THT oddestylowuje się z parą wodną, rozdziela się warstwę eterową i osusza. Po odpędzeniu eteru destyluje THT o temperaturze wrzenia 121–123°C z wydajnością około 90%.

Przykład V. Postępuje się, jak w przykładzie IV, z tym, że 1 mol mieszaniny oraz 2 mole LiAlH_4 zadaje się 1000 ml bezwodnego eteru, a dalej postępuje się, jak powyżej. Otrzymuje się THT o temperaturze wrzenia 123–124°C z wydajnością około 95%.

Przykład VI. (układ redukujący $\text{AlCl}_3 + 4 \text{LiH}$)

1 mol mieszaniny oraz 2 mole AlCl_3 i 8 moli LiH umieszcza się w kolbie z chłodnicą zwrotną, a następnie dodaje się 1000 ml bezwodnego eteru. Całość ogrzewa się 5 godzin przy energicznym mieszaniu w temperaturze wrzenia eteru. Dalej postępuje się, jak w przykładzie IV. Otrzymuje się THT o temperaturze wrzenia 120–123°C z wydajnością około 85%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania czterohydrotiofenu, służącego jako nawaniacz gazu ziemnego, z butadienu i SO_2 , z n a m i e n n y t y m, że butadien i SO_2 w stosunku stechiometrycznym butadienu do SO_2 równym 1:3 poddaje się znanej reakcji dienowej, a otrzymaną mieszaninę dwutlenku 1,1-dwuhydro-2,5-tiofenu i dwutlenku 1,1-dwuhydro-2,3-tiofenu lub dwutlenku 1,1-dwuhydro-2,5-tiofenu, dwutlenku 1,1-dwuhydro-2,3-tiofenu i dwutlenku 1,1-czterohydrotiofenu odtlenia się i uwodornia za pomocą wodorku litowoglinowego LiAlH_4 lub układu redukującego AlCl_3 i 4LiH.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że odtlenianie i uwodornienie wykonuje się w warunkach bezciśnieniowych i niskotemperaturowych.