



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53171

Patent dodatkowy
do patentu _____

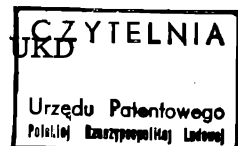
Zgłoszono: 14. I. 1964 (P 103 534)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 12. VI. 1967

Kl. 12 o, 23/03

MKP C 07 c *149/a*



Współtwórcy wynalazku: Bernard Pflugfelder, Paul Vannel

Właściciel patentu: Societe Nationale des Petroles d'Aquitaine, Paryż
(Francja)

Sposób wytwarzania hydroksytioli

1

Wynalazek dotyczy nowego sposobu wytwarzania hydroksytioli, szczególnie etano-1-hydroksy-2-tiolu znanego pod nazwą merkaptoetanolu, związku mającego zastosowanie jako inhibitor korozji, jako składnik kompozycji do sklejania włókien oraz jako pośredni reagent przy wytwarzaniu produktów farmaceutycznych.

Znane sposoby wytwarzania hydroksytioli oparte są na zasadzie działania tlenku etylenu albo ciekłych lub gazowych homologów tego tlenku na ciekły lub gazowy siarkowodor w nadmiarze, w obecności różnych katalizatorów takich jak siarczki żelaza lub kaolin. Znany jest również sposób z zastosowaniem rozpuszczalników, takich jak na przykład tiowuglikol, który działa jako katalizator przy wytwarzaniu hydroksytiolu. Stosując te sposoby uzyskuje się jednak stosunkowo niską wydajność hydroksytiolu, która na ogół nie przekracza 50%. Poza tym otrzymuje się głównie tiowuglikole.

Niniejszy wynalazek, w porównaniu z dotychczas znanymi sposobami, umożliwia prowadzenie procesu w niskiej temperaturze, nawet w temperaturze otoczenia, przy czym uzyskuje się ciekłe produkty zawierające do 80%żądanego hydroksytiolu. Drugą zaletą wynalazku jest stosowanie katalizatorów dostępnych w handlu.

Sposób według wynalazku polega na poddaniu reakcji tlenku alkilenu z siarkowodorem w obec-

2

ności poliaminowej żywicy jonitowej lub żywicy metakrylowej jako katalizatora.

Jako katalizator nadaje się lekko kwasowa lub alkaliczna kationowa lub anionowa żywica jonitowa, przy czym w skład katalizatora może wchodzić kilka takich żywic. Katalizatorami takimi są żywice znane w handlu pod nazwą DOWEX II/OH (poliamina), AMBERLITY takie jak IR 45/OH⁻ (poliamina kopolimeru styrenowo-dwuwinylbenzenowego), IRA 401/Cl⁻ (czwartorzędowa amoniowa pochodna kopolimeru styrenowo-dwuwinylbenzenowego), IR 50/+ (żywica metakrylowa) itp.

W obecności tych katalizatorów, reakcja tlenku alkilenu z siarkowodorem może zachodzić w temperaturze 0°—50°C, zwłaszcza w granicach 15°—45°C.

Jako tlenek alkilenu stosuje się tlenek alkilenu o 2—4 atomach węgla na przykład tlenek etylenu, tlenek 1,2-propylenu, oraz tlenek 1-jednochloro-2,3-propylenu, przy czym stosunek molowy siarkowodoru do tlenku alkilenu wynosi korzystnie 2:1.

Inną cechą sposobu według wynalazku jest to, że środowisko reakcyjne rozcieńcza się substancją obojętną, przy czym jeżeli stosuje się gazowy tlenek alkilenu jak np. tlenek etylenu, to substancją tą jest gaz obojętny taki jak azot lub gazowy dwutlenek węgla. Rozcieńczalnik ten służy do usuwania ciepła wytwarzanego podczas reakcji, której charakter jest wysoce egzotermiczny.

Ponieważ na przebieg reakcji wpływają różne czynniki zwłaszcza ilość gazów, prędkość przestrzenna tych gazów, temperatura oraz rodzaj zastosowanego katalizatora parametry należy dobrać tak aby uzyskać jak najlepsze wyniki. Poniższe przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. Do kolumny wyposażonej w regulator ciepła wprowadza się ziarna żywicy jonitowej DOWEX II/OH⁻ po czym przez żywicę tę przepuszcza się mieszaninę tlenku etylenu i siarkowodoru w stosunku molowym 1:2. Kolumnę utrzymuje się w temperaturze 40°C a prędkość przepływu gazowej mieszaniny wynosi 450 litrów/godz. na 1 litr katalizatora. U wylotu kolumny otrzymuje się merkaptioetanol (HS—CH₂—CH₂—OH), przy czym wydajność wynosi 72%.

Przykład II. Do kolumny z przykładu I wprowadza się żywicę AMBERLIT IR 45/OH⁻. Postępując jak w przykładzie I uzyskuje się merkaptioetanol z 75% wydajnością.

Przykład III. Zastępując żywicę z przykładu II przez AMBERLIT IRA 401/Cl⁻ uzyskuje się wydajność 62%.

Przykład IV. Postępując jak w przykładzie I z tym, że zamiast żywicy DOWEX stosuje się mieszaninę równych części żywic AMBERLIT IR 50/H⁺ i IR 45/OH⁻, uzyskuje się wydajność 50%.

Przykład V. Postępując jak w przykładzie II z tym, że temperaturę ustala się na 25°C a prędkość przepływu mieszaniny na 100 litrów/godz. oraz środowisko reakcyjne rozcieńcza się azotem stosując 1 objętość N₂ na 1 objętość tlenku etylenu, uzyskuje się merkaptioetanol z 79,5% wydajnością.

Przykład VI. Postępując jak w przykładzie II z tym, że temperaturę ustala się na 30°C, prędkość przepływu gazów pozostawia się bez zmian a środowisko reakcyjne rozcieńcza się azotem stosując 1,2 objętości N₂ na 1 objętość tlenku etylenu, uzyskuje się merkaptioetanol z 60%-ową wydajnością.

Przykład VII. Postępując jak w przykładzie VI z tym, że stosuje się 3 objętości siarkowodoru na 2 objętości tlenku etylenu i 1,8 objętości azotu, uzyskuje się wydajność 57%.

Przykład VIII. Postępując jak w przykładzie II, z tym, że zamiast tlenku etylenu stosuje się tlenek 1,2-propylenu, uzyskuje się 1-tiolo-2-propanol z 73%-ową wydajnością.

Przykład IX. Postępując jak w przykładzie VIII, z tym, że zamiast tlenku propylenu stosuje się tlenek 1-chloro-2,3-propylenu, uzyskuje się 1-chloro-3-tiolo-2-propanol (ClCH₂—CHOH—CH₂SH) z około 72%-ową wydajnością.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania hydroksytioli na drodze reakcji tlenku alkilenu i siarkowodoru w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się poliaminową żywicę jonitową lub żywicę metakrylową.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się poliaminową żywicę kopolimeru styrenowo-dwuwinylobenzenowego.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się żywicę typu czwartorzędowej amoniowej pochodnej kopolimeru styrenowo-dwuwinylobenzenowego.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się żywicę jonitową AMBERLIT.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się żywicę jonitową DOWEX.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 0°—50°C.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcji z siarkowodorem poddaje się tlenek alkilenu o 2—4 atomach węgla w cząsteczce.
8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że jako tlenek alkilenu stosuje się tlenek etylenu, tlenek 1,2-propylenu lub tlenek 1-chloro-2,3-propylenu, w stosunku molowym siarkowodoru do tlenku alkilenu 2:1 przy czym reakcję prowadzi się w obecności katalizatora w postaci poliaminowej żywicy jonitowej kopolimeru styrenowo-dwuwinylobenzenowego.