



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.07.75 (P. 182439)

Pierwszeństwo: 31.07.74

dla zastrz. 1

Stany Zjednoczone Ameryki

02.08.74

dla zastrz. 2, 3

Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.76

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1982

Int. Cl.²

C07C 31/20

C07C 29/16

CZYTELNICIA

Urzedu Patentowego

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilming-
ton (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania butanodiolu-1,4

1

Przedmiotem wynalazku jest nowy sposób wytwarzania butanodiolu-1,4.

Alkohole dwuwodorotlenkowe w znany sposób wytwarza się przez zastąpienie atomu chlorowca w odpowiednio chlorowcowanych węglowodorach albo przez przyłączenie grup wodorotlenowych do podwójnego wiązania.

Butanodiol-1,4 jest ważnym przemysłowym półproduktem, mającym szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym, tworzyw sztucznych, włókienniczym, skórzanym, fotochemicznym, środków spożywczych i farmaceutycznym.

Na skalę przemysłową wytwarza się go drogą syntezy podstawowej, wychodząc z acetyleny i formaldehydu, które w reakcji katalizowanej acetylenkiem miedzi dają butinodiol-1,4, a ten z kolei poddaje się wodorowaniu wobec katalizatora np. niklowego [(G.E. Rajala; J. Crossley — Can. J. Chem. 49 (22) 3617-3622 (1971)] według reakcji

$$\text{HOCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{HOCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}.$$

Przy niższych ciśnieniach rzędu 40—100 barów reakcja przebiega w kierunku tworzenia głównie butendiolu i ewentualnie hydroksybutyralu, a dopiero pod ciśnieniem 300 barów następuje całkowity zanik butendiolu-1,4.

W zasadzie proces prowadzi się dwuetapowo, tj. wobec katalizatora osadzonego na stałym złożu, przy około 40 barach do butendiolu, który na-

2

stępnie przy 300 barach uwodornia się do butanodiolu-1,4.

Modyfikacją tego sposobu jest prowadzenie pierwszego etapu wobec zawiesiny niklu Raney'a jako katalizatora przy 20 barach (D. DAVIES-Ind. Chem. 39 (2) 75 (1963), po czym drugi etap prowadzi się w temperaturze 120—140°C wobec katalizatora, osadzonego na stałym złożu, pod ciśnieniem 300 barów.

Mniejsze znaczenie przemysłowe na wytwarzanie butandiolu-1,4, który powstaje jako produkt uboczny przy wodorowaniu kwasu względnie bezwodnika maleinowego w procesie wytwarzania czterowodorofuranu.

Wadą tego znanego procesu jest operowanie w pierwszym etapie niebezpiecznym pod względem wybuchowym katalizatorem-acetylenkiem miedzi i stosunkowo wysokimi ciśnieniami.

Sposób według wynalazku oparty jest na odmiennych surowcach, a mianowicie jako materiał wyjściowy wykorzystuje akroleinę i 2-metylopropanodiol-1,3, których reakcja daje nowy związek 2-winylo-5-metylodioksan-1,3, który poddaje się hydroformylowaniu tlenkiem węgla i wodorem uzyskując mieszaninę acetaloaldehidów o sześciocłonowym pierścieniu i związanej z atomem węgla, rozdzielającym atomy tlenu, grupie aldehydowej, a mianowicie nowe związki 2(3'-propanol)-5-metylodioksan-1,3 i 2(2'-propanol)-5-metylodioksan-1,3, które poddaje się wodorowaniu i hydrolizie, uzys-

kując butandiol-1,4 i 2-metylopropanodiol-1,3, przy czym ten ostatni zawraca się do pierwszego etapu tj. reakcji z akroleiną.

Hydroformylowanie 2-winylo-5-metylodioksanu-1,3 sposobem według wynalazku prowadzi się przy stosunku molowym $H_2:CO$, jak 0,9:1—1,2:1, w obecności kompleksu karbonylnu rodu jako katalizatora, przy stosunku molowym katalizator: dioksan, jak $0,5 \cdot 10^{-3}:1-6 \cdot 10^{-3}:1$ i wobec 5—50-krotnego nadmiaru w stosunku do katalizatora rodowego fosforynu o wzorze 4, w którym R_1 , R_2 i R_3 są takie same lub różne i oznaczają każdy grupy alkilowe o 1—12 atomach węgla lub grupę fenyłową, pod ciśnieniem 5,273—10,547 kg/cm², w temperaturze 85—110°C.

Powstały acetaldehyd poddaje się wodorowaniu i hydrolizie przez kontaktowanie w temperaturze 30—130°C z wodą i wodorem, pod ciśnieniem 35,15—351,55 kg/cm² wobec silnie kwaśnej żywicy jonowymiennnej i katalizatora wodorowania.

Schemat 1 przedstawia wytwarzanie 2-winylo-5-metylo-1,3-dioksanu w reakcji akroleiny i 2-metylopropanodiolu-1,3. Przez hydroformylowanie 2-winylo-5-metylo-1,3-dioksanu (VMD) wodorem i tlenkiem węgla uzyskuje się acetaldehyd, który z kolei po uwodornieniu i hydrolizie daje butanodiol-1,4 i 2-metylopropanodiol-1,3 (MPD). MPD zawracany jest do wytwarzania 2-winylo-5-metylodioksanu-1,3.

Reakcja akroleiny z MPD może być przeprowadzana przy zastosowaniu warunków konwencjonalnych. Metodą polecaną jest reakcja w odpowiednim rozpuszczalniku np. benzenie, przy użyciu słabo kwaśnego katalizatora, np. małej ilości kwasu polifosforowego i z zastosowaniem azeotropowej destylacji wody.

Można stosować akroleinę handlową lub wytwarzać ją drogą utlenienia propylenu w obecności wody i tlenu, przy użyciu katalizatorów zawierających molibden, zazwyczaj katalizatorów opartych na molibdenianie bizmutowym.

2-metylopropanodiol-1,3 uzyskiwany jest bezpośrednio jako produkt reakcji według wynalazku. To samoodtworzenie się substratu stanowi wielką zaletę omawianego procesu, czyniąc go niezwykle atrakcyjnym w warunkach przemysłowych. Dodać należy, iż MPD jest tak trudny do otrzymywania, że gdyby w omawianym procesie nie następowało jego odtwarzanie i zachodziłaby konieczność otrzymywania go z innych dioli, to produkcja na skalę przemysłową byłaby nieekonomiczna.

Hydroformylowanie. W procesie hydroformylowania opisany powyżej acetal reagując z tlenkiem węgla i wodorem daje w wyniku tej reakcji acetaldehyd 2-winylo-5-metylo-1,3-dioksan (VMD), który jest nowym związkiem.

Na schemacie 2 przedstawiono hydroformylowanie VMD. 2(2'-propanalo)-5-metylo-1,3-dioksan i/lub 2(3'-propanalo)-5-metylo-1,3-dioksan oznaczane są w dalszej części opisu symbolem PMD.

Powyższy proces prowadzi się przy zachowaniu zwykłych warunków hydroformylowania. W korzystnym wykonaniu tak periodycznie, jak i w sposób ciągły w reakcji VMD z wodorem i tlenkiem węgla stosunek molowy $H_2:CO$ wynosić po-

winien 0,9:1 do 1,2:1, najkorzystniej 1:1. Przy stosunkach mniejszych od 0,9:1, prędkości reakcji są zbyt niskie dla zastosowań przemysłowych, przy stosunkach wyższych niż 1,2:1 zająć może niepożądana uboczna reakcja uwodornienia VMD. Zachowanie zalecanych stosunków molowych prowadzi do uzyskiwania najwyższych wydajności.

Najkorzystniejszym katalizatorem reakcji hydroformylowania jest kompleks karbonylnu rodu, przy czym stosunek molowy katalizator:VMD powinien wynosić $0,5 \times 10^{-3}:1$ do $6,0 \times 10^{-3}:1$, najkorzystniej $1,0 \times 10^{-3}:1$ do $2 \times 10^{-3}:1$. Zachowanie takich stosunków molowych daje optymalne prędkości i wydajności reakcji. Katalizator oparty na kompleksie rodu powstaje in situ podczas dodawania rodu w postaci $Rh_6(CO)_{16}$ do mieszaniny reakcyjnej zawierającej opisany poniżej ligand. Taki sam kompleks karbonylnu rodu z fosforynem trójalkilowym przygotowuje można przed reakcją, a następnie dodawać go do mieszaniny reakcyjnej. Ligand fosforynowy stosowany w reakcji hydroformylowania przedstawić można wzorem ogólnym 4, w którym R_1 , R_2 i R_3 są jednakowymi lub różnymi grupami alkilowymi o 1—12 atomach węgla np. grupą metylową, etylową, propylową, oktylową, pentylową, decylową, dodecylową itp. lub grupą fenyłową. Dla ułatwienia operacji tworzenia się kompleksu R_1 , R_2 i R_3 powinny być jednakowe.

Najkorzystniej jest, gdy są one identycznymi grupami alkilowymi, zawierającymi 1—3 atomy węgla, ponieważ takie związki, jak fosforyn trójmetylowy, fosforyn trójetylowy, fosforyn trójpropylowy i fosforyn trójizopropylowy mają niską temperaturę wrzenia, a tym samym są łatwe do oddzielenia, oczyszczenia i zawrócenia do układu. Stosować można także fosforyny o wyższych temperaturach wrzenia, takie jak fosforyn trój-n-butyłowy, fosforyn trójizooktyłowy, fosforyn dwumetylododecylowy, fosforyn trójdecylowy, fosforyn trójfenylowy, fosforyn metylcetylopropylowy, fosforyn dwumetylofenylowy, fosforyn metylpropylfenylowy oraz inne fosforyny o wzorze ogólnym 4, a także ich mieszaniny.

Ligand fosforynowy tworzy z rodem i tlenkiem węgla kompleks, będący katalizatorem reakcji hydroformylowania. W celu zapobiegnięcia izomerizacji wiązania podwójnego VMD oraz dla uzyskania maksymalnej wydajności procesu wytwarzania liniowego aldehydu, stosuje się nadmiar fosforynu. Ten nadmiar ligandu konieczny jest również dla utrzymania stabilności katalizatora rodowego podczas trwania reakcji.

Stosunek molowy ligandu fosforowego do rodu wynosi zazwyczaj 5:1 do 50:1. Najkorzystniejszy jest stosunek 10:1 do 20:1, gdyż przy takim stosunku prędkości reakcji są optymalne, a uzyskany produkt tworzy łatwo butanodiol po hydrolizie i uwodornieniu.

Proces hydroformylowania może być prowadzony w sposób ciągły lub okresowy, w każdym odpowiednim do tego celu reaktorze np. prostym reaktorze niskociśnieniowym. Dla ułatwienia operacji zaleca się prowadzenie procesu w ciągłym reaktorze przepływowym, przez który acetal prze-

plywa współprądowo z tlenkiem węgla i wodorem. Ciśnienie w reaktorze powinno wynosić 5,27–10,55 atn, najkorzystniej 7,03–7,74 atn., temperatura zaś 85°–115°C, najkorzystniej 100°C. Czas przebywania reagentów w reaktorze powinien wynosić 0,5–5 godzin, najkorzystniej 1–2 godzin. Przy zachowaniu zalecanych parametrów procesu otrzymuje się najwyższe wydajności i prędkości reakcji.

Ze strumienia produktu opuszczającego reaktor ligand może zostać usunięty w każdy dogodny sposób. Gdy stosuje się ligandy zalecane w niniejszym wynalazku, najkorzystniej jest zasilać produktem kolumnę odpędową, utrzymywaną pod ciśnieniem 10 mm i w temperaturze 110°C. Nadmiar ligandu jest zawracany po usunięciu do reaktora. Następnie strumień produktu kieruje się do wyparki, pracującej pod ciśnieniem około 8 mm i w temperaturze 120°C. W aparacie tym oddestylowuje się aldehyd, poddawany później reakcji uwodornienia i hydrolizy. W celu zapobiegnięcia rozkładowi aldehydu, temperatura tego etapu nie powinna przekraczać 120°C, a czas przebywania aldehydu w wyparce powinien być krótszy niż 5 minut.

Pozostałość podestylacyjna zawiera wysokowrzące produkty uboczne, których powstawanie jest nieuniknione oraz cały katalizator rodowy. Pozostałość ta zawracana jest do reaktora po pobraniu małej jej próbki, około 1/8, w celu oznaczenia zawartości związków wysokowrzących.

Stwierdzono, że w pewnych przypadkach obecność wysokowrzących składników może być korzystna i, że w procesie według wynalazku ich dopuszczalne stężenie maksymalne wynosi 50%, najkorzystniej 25%.

Hydroliza i uwodornienie. W reakcji hydrolizy i uwodornienia produktu reakcji hydroformylowania otrzymuje się butanodiol-1,4 (BAD) oraz pewne produkty uboczne. Reakcję tę ilustruje schemat 3.

Acetyloaldehyd wytworzony w reakcji hydroformylowania może być hydrolizowany i uwodorniany wszelkimi typowymi metodami. Zalecaną metodą jest wprowadzanie do reaktora, w którym odbywa się uwodornienie, przygotowanej uprzednio mieszaniny wody i acetyloaldehydu. Ciśnienie w reaktorze wynosić powinno 7,03–351,5 atn, a stosunek molowy woda:acetyloaldehyd od 1:1 do 20:1.

Funkcyjne grupy aldehydowe redukowane są pod wpływem katalitycznych ilości katalizatorów uwodornienia (np. niklu Raney'a) do odpowiednich grup alkoholowych. W dalszym etapie reakcji następuje rozerwanie pierścienia acetalowego, w wyniku czego otrzymuje się butanodiol-1,4 i MPD, które rozdzielić można przy użyciu zwykłej techniki destylacji.

MPD może być zawracany i używany do otrzymywania cyklicznego acetalu wyjściowego. Butanodiol-1,4 po oczyszczeniu służyć może jako czynnik sieciujący przy produkcji poliuretanów lub może być poddawany cyklizacji do czterowodorofuranu przez wygrzewanie w kolumnie cyklizacyjnej.

Stwierdzono, że uwodornienie i hydroliza no-

wych acetyloaldehydów, to jest 2(2'-propanalo)-5-metylo-1,3-dioksanu i 2(3'-propanalo)-5-metylo-1,3-dioksanu (PAD) prowadzi do wytwarzania z dużymi wydajnościami mieszaniny butanodiolu-1,4 (BAD) i 2-metylopropanodiolu-1,3 (MPD). Nieoczekiwano stwierdzono, że w wyniku reakcji powstają z wyżej wymienionych acetyloaldehydów jedynie te dwa poliole, to jest BAD i MPD. Recyrkulacja MPD, dzięki której jego ilość jest stale uzupełniana, zwiększa wydajność procesu.

Stwierdzono również, że na reakcję hydrolizy i uwodornienia związku organicznego, zawierającego sześcioczłonowy pierścień acetalowy i jedną grupę aldehydową, wpłynąć może korzystnie wstępne uwodornienie, prowadzone w podwyższonej temperaturze i w obecności katalitycznej ilości katalizatora uwodornienia, dające w rezultacie odpowiedni acetyloalkohol. Po hydrolizie i uwodornieniu tego acetyloalkoholu, którą to reakcję prowadzi się w środowisku wodnym, w obecności wodoru i przy użyciu hydrolitycznej ilości nierozpuszczalnego w wodzie silnie kwaśnego jonitu, otrzymuje się odpowiednie poliole. W razie potrzeby reakcja hydrolizy i uwodornienia może być kontynuowana w celu ewentualnej cyklizacji butanodiolu-1,4 do czterowodorofuranu w obecności silnego kwasu.

Proces wstępnego uwodornienia cyklicznych acetyloaldehydów ilustruje schemat 4.

Wstępne uwodornienie uniemożliwia powstawanie nierozpuszczalnych dwuacetalu, powodujących obniżenie wydajności pierwszego etapu reakcji hydrolizy i uwodornienia. W etapie tym proces tworzenia się dwuacetalu konkuruje z reakcją uwodorniania wolnego aldehydu, której prędkość jest zbyt niska, by mogła ona zapobiec powstawaniu dwuacetalu. Schemat 5 przedstawia proces tworzenia się dwuacetalu w reakcji wolnego diolu-1,3 z wyjściowym acetyloaldehydem. Dwuacetale są na ogół nie rozpuszczalne, szczególnie poniżej temperatury ich tworzenia, w związku z tym wytrącają się podczas trwania reakcji. Zwłaszcza w ciągłych procesach, prowadzonych na skalę przemysłową, ilość wytrąconego osadu może być tak znaczna, iż spowodować może zatkanie aparatu, co wymaga jego unieruchomienie, oczyszczenie i ponownego rozruchu.

Nieoczekiwano stwierdzono, że wstępne uwodornienie cyklicznego acetyloaldehydu może rozwiązać ten problem bez większych trudności, ponieważ jest rzeczą wiadomą, iż grupy acetalowe tworzą podczas uwodorniania wiązanie estrowe, tak jak przedstawiono to np. w książce Nomera Adkins'a „Reakcje uwodorniania związków organicznych przy użyciu miedzi, tlenku chromu i niklu jako katalizatorów” na str. 75. Ponieważ wiązanie eterowe jest odporne na hydrolizę należałoby przypuszczać, że wstępne uwodornienie jest sprzeczne z celem niniejszego wynalazku. Na przekór temu przypuszczeniu okazało się, że gdy hydrolizę i uwodornienie poprzedza uwodornienie wstępne, poliole tworzą się łatwo i z dużą wydajnością, przy czym nie zachodzą reakcje powstawania dwuacetalu i eterów.

Reakcję wstępnego uwodornienia katalizować mogą katalityczne ilości dobrze znanych i powszechnie stosowanych katalizatorów uwodorniania, opartych na metalach lub związkach metali.

Pożądane jest, by katalizatory te były tanie i łatwe do otrzymania, posiadały wysoki stopień aktywności i zachowywały swą aktywność w warunkach reakcji przez okres wystarczający na to, aby częsta regeneracja lub wymiana katalizatora była zbędna.

Ogólnie katalizatorami reakcji uwodornienia według wynalazku mogą być związki takich metali, jak: platyna, pallad, złoto, srebro, miedź, wanad, wolfram, kobalt, nikiel, ruten, rod, mangan, chrom, molibden, iryd, tytan, cyrkon itp. oraz ich mieszaniny, związki i stopy, szczególnie tlenki i siarczki, a także podobne katalizatory reakcji uwodornienia. Ze względu na niską cenę i łatwość otrzymywania, korzystnie jest stosowanie metalicznych katalizatorów uwodornienia takich, jak np. niklu, kobaltu i żelaza. Najważniejszymi katalizatorami uwodornienia są stopy niklu i glinu, aktywowane przez częściowe usunięcie glinu za pomocą NaOH.

Silnie rozdrobniony katalizator uwodornienia dysperguje się w całej objętości mieszaniny reakcyjnej lub w postaci bardziej zestalonej osadza na nośniku, względnie wprowadza do układu w stanie czystym. Nośnik może być ruchomy lub nieruchomy a także obojętny lub katalitycznie aktywny. Nośnikami są takie materiały, jak pumeks, krzemionka, tlenki ziem alkalicznych, glina, tlenek glinowy, węgiel, węgiel drzewny, węgiel itp. Mieszanina reakcyjna styka się z katalizatorem przepływając nad jego złożem lub poprzez to złożenie, względnie w inny stosowany w takich procesach sposób.

Reakcję wstępnego uwodornienia prowadzi się w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem wodoru wyższym od ciśnienia atmosferycznego. Gdy zachodzi potrzeba, wstępne uwodornienie może być realizowane w środowisku wodnym, przy czym woda stanowi wówczas medium pochłaniające ciepło i regulujące lepkość układu, reakcja może być także prowadzona bez użycia wody. W przypadku zastosowania środowiska wodnego, wygodne jest, by ilość wody była wystarczająca do przeprowadzenia następnego etapu procesu, to jest hydrolizy i uwodornienia. Osiąga się to przy molowym stosunku wody: acetaldehyd równym 1:1 do 100:1, najkorzystniej 1:1 do 10:1. Ciśnienie wodoru w reakcji wstępnego uwodornienia wynosi 35,15 atn do 703,0 atn, najkorzystniej 70,3 atn do 351,5 atn, a temperatura reakcji wynosi 40°—150°C.

Otrzymany w ten sposób acetalokohol następnie uwodornia się i hydrolizuje w środowisku wodnym. Jeśli na etapie wstępnego uwodornienia nie stosowano wody, dodaje się jej teraz, z zachowaniem molowego stosunku wody: acetalokohol 1:1—100:1, najkorzystniej 1:1—10:1. Ciśnienie wodoru powinno wynosić 35,15 atn do 703,0 atn, najkorzystniej 70,3 atn do 351,5 atn, a następnie temperatura reakcji 30°—165°C, najkorzystniej 65°—150°C.

W reakcji hydrolizy i uwodornienia używać mo-

żna katalizatorów opisanych uprzednio dla procesu uwodornienia wstępnego. Stosuje się także wszelkie rodzaje żywic jonowymiennych typu silnych kationitów. Typowe żywice zawierają kwasowe grupy sulfonowe tak, jak np. sulfonowy kopolimer styrenu i dwuwinylobenzenu, noszący nazwy handlowe Dowex MSC-1,50 i 50 WX8, Amberlyst 15 itp. Odpowiednimi wymiennicami jonowymi są także żywice powstałe w reakcji kwasu hydroksybenzosulfonowego i formaldehydu.

Nierozpuszczalna żywica i katalizator uwodornienia, tworzące układ katalityczny, mogą istnieć obok siebie w różnych stosunkach, lecz typowym stosunkiem wagowym jonit: katalizator uwodornienia jest stosunek 0,1:1—100:1, najkorzystniej 1:1—10:1.

W zależności od żadanego produktu i środowiska reakcji (zawiesina, złożenie stałe itp.) stosuje się różne hydrolityczno-katalityczne ilości układu katalizatorów dla sposobu według wynalazku.

Zazwyczaj ilość układu katalitycznego jest taka, że zawiera ona 1% wagowy katalizatora reakcji uwodornienia w przeliczeniu na wagę acetalokoholu. W przypadku zawiesiny, ilością optymalną jest 1—10% wagowych w przeliczeniu na wagę zawartości reaktora, a w przypadku reaktora ze złożem stałym użyć można 10—20 razy tyle.

Reakcję prowadzić można metodą ciągłą i periodyczną. Czas zetknięcia zawartości reaktora z układem katalizatorów jest w każdym przypadku uzależniony od produktu, jaki chce się otrzymać. Przez regulację temperatury i czasu zetknięcia uzyskuje się albo polioli, albo formę cykliczną w środowisku silnie kwaśnym, albo wreszcie mieszaninę tych związków. Reakcji cyklizacji sprzyja wysoka temperatura i długi czas kontaktu. Np. w przypadku BAD, w wysokiej temperaturze i przy długim czasie zetknięcia otrzymuje się cykliczną formę BAD (czterowodorofuran) z wydajnością 90%, podczas gdy przy niskiej temperaturze i krótkim czasie zetknięcia produkt końcowy reakcji zawiera 99% BAD. Nie zaobserwowano żadnych powiązań między temperaturą a czasem zetknięcia, prowadząc obserwacje przez ponad 3 godziny w temperaturze 60°C i przez ponad 0,5 godziny w temperaturze 150°C. W temperaturze 130°C i wyżej, znaczną przewagę i dużą szybkość miał proces tworzenia się THF.

Stwierdzono również zupełnie nieoczekiwanie, że związki organiczne zawierające sześciocłonowy pierścień acetalowy i jedną grupę aldehydową mogą być poddawane uwodornieniu i hydrolizie w celu otrzymania odpowiednich polioli metodą jednoetapową. Reakcja taka przebiega w środowisku wodnym, w obecności wodoru i układu katalizatorów, składającego się z hydrolitycznej ilości nierozpuszczalnego w wodzie silnego kationitu i katalitycznej ilości katalizatora uwodornienia typu metalu lub związku metalu. Gdy zachodzi potrzeba, reakcja może być kontynuowana w celu osiągnięcia cyklizacji. Przykładem może tu być cyklizacja butanodiolu-1,4 (BAD) do czterowodorofuranu (THF).

Poniżej podano przykłady ilustrujące wytwarzanie produktu pośredniego i butanodiolu-1,4, przy

czym przykłady te nie wyczerpują wszystkich możliwości zastosowań wynalazku. Podane w przykładach wartości udziałów częściowych i procentowych wyrażone są w jednostkach wagowych, o ile nie oznaczono ich inaczej.

Przykład I. 2-winylo-5-metylo-1,3-dioksan (VMD). Mieszaninę zawierającą 1 równoważnik molowy 2-metylopropanodiolu-1,3 (MPD) i 1,1 równoważnika molowego akroleiny przepuszczano przez kolumnę (6,35 mm × 152,50 mm) napełnioną 10 ml silnie kwasowej żywicy jonowymiennej (Dowex mSC-1) z prędkością 0,55 g na minutę. Złóże jonitu chłodzono wodą obiegową o temperaturze 25°C tak, że temperatura maksymalna złoża wynosiła 35°C. Produkt reakcji o wadze 30,7 g rozdzielił się na dwie warstwy: warstwę acetalową (26,6 g) i warstwę wodną (4,1 g). Obie warstwy poddano analizie metodą chromatografii gazowo-cieczowej. Warstwa acetalowa zawierała 79% VMD, 3% MPD, 8% akroleiny i 3% wody. Faza wodna składała się z 61% wody, 22% MPD, 8% acetalu i 4% akroleiny. Konwersja MPD na acetal zaszła w 83%. Wydajność w przeliczeniu na przereagowaną akroleinę wynosiła 96%. Analogiczną reakcję pomiędzy MPD i akroleiną przeprowadzono przy prędkości zasilania kolumny równej 1,32 g na minutę. Maksymalna temperatura jonitu wynosiła 48°C. Produkt reakcji o wadze 30,7 g rozdzielił się na warstwę acetalową (26,3 g) i wodną (4,4 g). Konwersja MPD na acetal zaszła w 82%. Skład obu warstw był podobny do opisanego powyżej.

Przykład II. Dodanie 0,05 ml 37% kwasu solnego do mieszaniny zawierającej 18,20 g (0,2 mola) 2-metylopropanodiolu-1,3 i 12,12 g (0,216 mola) akroleiny, w temperaturze 30°C, spowodowało gwałtowny wzrost temperatury mieszaniny do 48°C. Temperaturę zredukowano następnie do 30°C i dzięki chłodzeniu utrzymywano na tym poziomie przez 2 godziny. Mieszanina reakcyjna podzieliła się na dwie warstwy — warstwę acetalową (25,26 g) i warstwę wodną (4,84 g). Konwersja na acetal wyniosła 89%, przy czym 98,8% tego związku znajdowało się w warstwie acetalowej. Warstwa ta zawierała 88% VMD, 14% wody, 6,8% akroleiny i nie zawierała wcale diolu. Warstwa wodna składała się z 5% VMD 21% diolu, 62,6% wody i 3,8% akroleiny.

Przykład III. Wytwarzanie VMD. W 100 ml benzenu i w obecności 0,2 g kwasu polifosforowego jako katalizatora, przeprowadzono reakcję około 45 g (0,5 mola) MPD i 30,8 g (0,55 mola) akroleiny. Reakcji towarzyszyła azeotropowa destylacja wody, którą prowadzono przez 30 minut, względnie do momentu jej zakończenia. Ciekły produkt reakcji poddano analizie metodą chromatografii cieczowo-gazowej. Analiza wykazała, że konwersja do VMD zaszła w 87%. Temperatura wrzenia przedestylowanego VMD wynosiła 62°C przy ciśnieniu 24 mm.

Hydroformylowanie. Do autoklawu z wykładziną szklaną, o pojemności 400 cm³, wyposażonego w mieszadło, prowadzono w atmosferze suchego azotu 15,4 g (0,12 mola) VMD, 0,025 g (2,3 × 10⁻⁵ mola) Rh₆(CO)₁₆ i 250 ml fosforynu trójmetylowego. Stosunek molowy fosforynu trójmetylowego do

rodu wynosił 14,3 : 1. Następnie do autoklawu wprowadzono tlenek węgla i wodór, przy stosunku molowym CO : H równym 1 : 1 i pod ciśnieniem 6,67 atn. Zawartość reaktora podgrzano do temperatury 110°C a ciśnienie doprowadzono do 7,38 atn i utrzymywano te zawartości podczas całego przebiegu reakcji. Po 55 minutach 96% teoretycznej ilości gazu zaabsorbowane zostało przez mieszaninę reakcyjną. Po upływie tego czasu autoklaw ochłodzono i wypuszczono z niego nadmiar gazów. Ciekłą zawartość reaktora poddano analizie metodą chromatografii cieczowo-gazowej.

Analiza ta wykazała, że 97% VMD uległo konwersji na 2(3'-propanalo)-5-metylo-1,3-dioksan i 2(2'-propanalo)-5-metylo-1,3-dioksan. Otrzymano około 80% molowych 2(3'-propanalo)-5-metylo-1,3-dioksanu i 12% molowych 2(2'-propanalo)-5-metylo-1,3-dioksanu. Stosunek ilościowy izomeru o budowie „m-” do izomeru „izo” wyniósł 87 : 13.

Hydroliza i uwodornienie. 36,4 g aldehydów wytworzonych wyżej opisaną metodą zmieszano z 30 ml 10%-go wodnego roztworu kwasu octowego i poddano hydrolizie i uwodornieniu w temperaturze 100°C pod ciśnieniem wodoru równym 70,3 atn i w obecności 3 g 10%-go katalizatora palladowego osadzonego na węglu drzewnym. Produkt reakcji odsączono, a wodę i kwas octowy usunięto za pomocą destylacji. Analiza przeprowadzona metodą chromatografii gazowo-cieczowej wykazała, iż w reakcji otrzymano MPD (z 96%-wą wydajnością) i BAD (wydajność 98%), przy czym uzyskano 0,29 mola MPD i 0,180 mola BAD. MPD zwrócono do etapu otrzymywania acetalu, a BAD poddano cyklizacji do THF w obecności stężonego kwasu siarkowego.

Przykład III. 40 g mieszaniny monocyklicznych acetalu, 2-(3'-propanalo)-5-metylo-1,3-dioksanu (90%) i 2-(2'-propanalo)-5-metylo-1,3-dioksanu (10%), uwodorniono pod ciśnieniem wodoru równym 175,75 atn, w temperaturze 60°C i przy użyciu 5 g niklu Raney'a. Czas reakcji wyniósł 50 minut, a reagujące aldehydy uległy całkowitej konwersji do odpowiednich alkoholi, to jest monocyklicznych acetalu-2-(3'-propanalo)-5-metylo-1,3-dioksanu i 2-(2'-propanalo)-5-metylo-1,3-dioksanu.

Otrzymaną mieszaninę monocyklicznych acetalu poddano reakcji z 20 g wody, w temperaturze 85°C, przy użyciu 5 g żywicy Dowex-50, to jest usieciowanego sulfonowanego polistyrenu (30 mesh) i 5 g niklu Raney'a oraz uwodorniono pod ciśnieniem wodoru równym 70,3 atn, w czasie 1 godziny.

Analiza przeprowadzona metodą chromatografii gazowej wykazała, że liniowy izomer uległ konwersji w 86%, dając 0,4% molowych THF i 99,6% molowych butanodiolu-1,4. Izomer rozgałęziony uległ konwersji jedynie w 42%.

Przykład IV. 100 g 2-(3'-propanalo)-5-metylo-1,3-dioksanu (84%) i 2-(2'-propanalo)-5-metylo-1,3-dioksanu (16%) uwodorniono pod ciśnieniem wodoru wynoszącym 70,3 atn, w temperaturze 80°C i w obecności 5 g niklu Raney'a. Reakcja przebiegała do końca po upływie 60 minut. Produkt reakcji, po odsączeniu, poddany został reakcji z

50 g wody i wodorem, pod ciśnieniem wodoru wynoszącym 70,3 atn i w obecności 5 g usieciowanego sulfonowanego polistyrenu (Dowex 50) oraz 5 g niklu Raney'a. Temperatura tej reakcji wynosiła 80°C a czas jej trwania 2 godziny. Konwersja zaszła w 80%, przy czym uzyskano 0,9% molowych THF i 98% molowych butanodiolu-1,4.

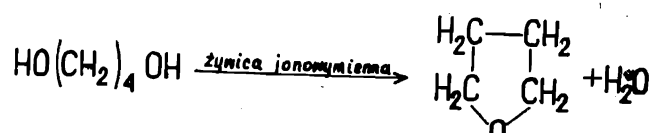
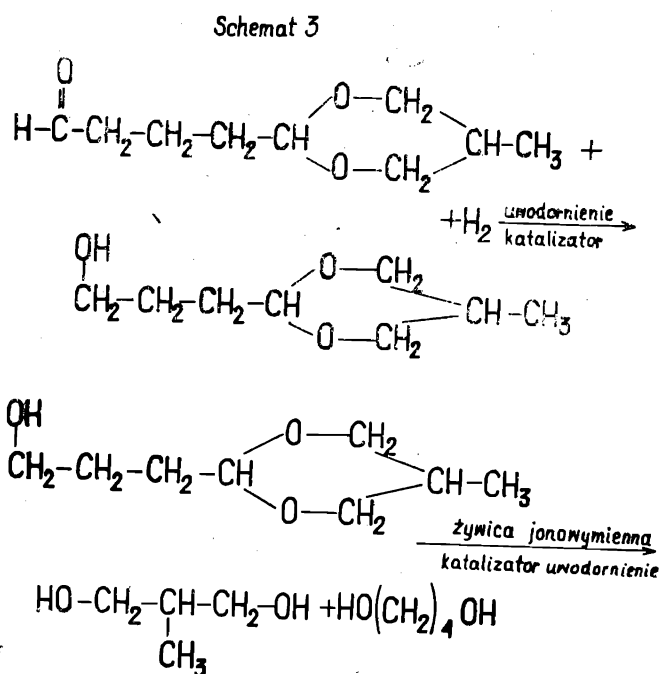
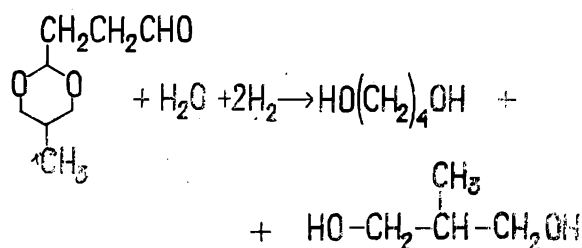
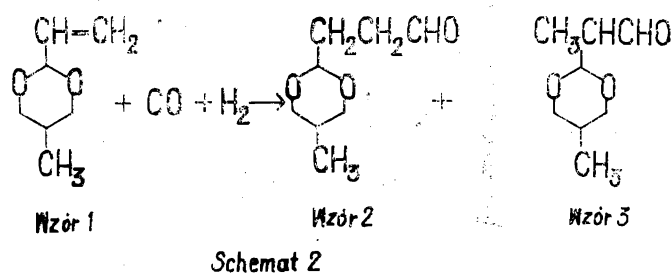
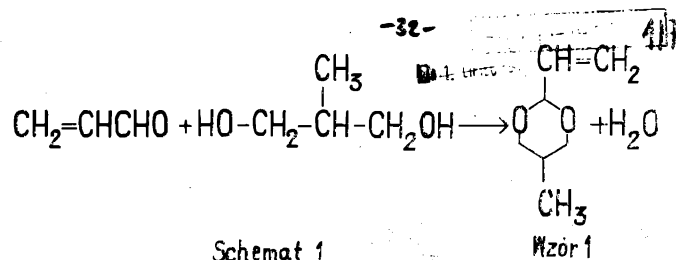
Zastrzeżenia patentowe

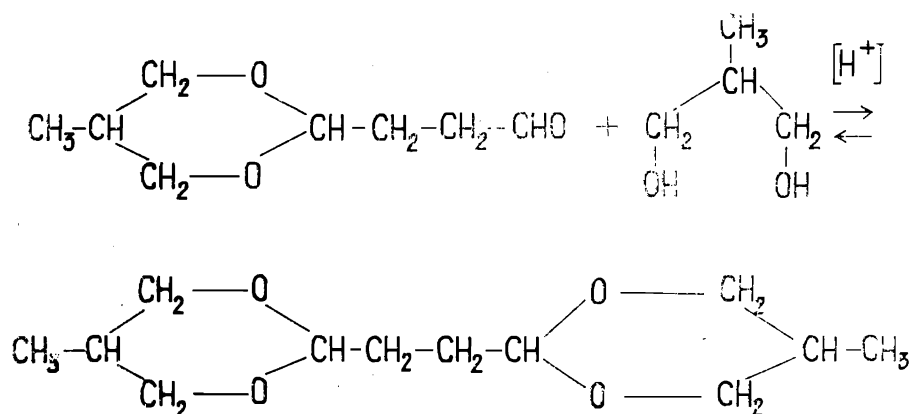
1. Sposób wytwarzania butanodiolu-1,4, **znamięny tym**, że akroleinę poddaje się reakcji z 2-metylopropanodiolem-1,3, po czym powstały nowy 2-winylo-5-metylodioksan-1,3 poddaje się hydroformylowaniu tlenkiem węgla i wodorem przy stosunku molowym H:CO, jak 0,9:1—1,2:1, w obecności kompleksu karbonylku, rodzaju jako katalizatora, przy stosunku molowym katalizator:dioksan, jak $0,5 \cdot 10^{-3}$:1— $6 \cdot 10^{-3}$:1 i wobec 5—50 krotnego nadmiaru w stosunku do rodowego katalizatora fosforynu o wzorze 4, w którym R_1 , R_2 i R_3 są takie same lub różne i oznaczają każdy niezależnie grupę alkilową o 1—12 atomach węgla lub grupę fenyłową pod ciśnieniem 5,273—10,547 kg/cm², w temperaturze 85—110°C, po czym powstała mieszaninę nowych acetaldehydów o sześcioczłonowym pierścieniu acetalowym i jednej aldehydowej grupie funkcyjnej, przyłączonej do pierścienia acetalowego przy atomie węgla rozdzielającym acetalowe atomy tlenu, zawierającą 2-(3'-propanalo)-5-metylodioksan-1,3 i 2(2'-propanalo)-5-metylodioksan-1,3, poddaje się wodorowaniu i hydrolizie przez kontaktowanie w temperaturze 30—130°C z wodą, przy stosunku molowym woda:cykliczny acetaldehyd, jak 1:1—20:1 i wodorem pod ciśnieniem 35,15—351,55 kg/cm², wobec silnie kwaśnej żywicy jonowymiennej i katalitycznej ilości katalizatora wodorowania, przy stosunku wagowym

żywica:katalizator wodorowania, jak 0,1:1—100:1, po czym powstały 2-metylopropanodiol-1,3 zawraca się ewentualnie do reakcji z akroleiną.

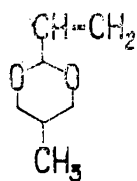
2. Sposób wytwarzania butanodiolu-1,4, **znamięny tym**, że nowy acetaldehyd o sześcioczłonowym pierścieniu acetalowym i jednej aldehydowej grupie funkcyjnej przyłączonej do pierścienia acetalowego przy atomie węgla, rozdzielającym acetalowe atomy tlenu, będący 2-(3'-propanalo)-5-metylodioksanem-1,3, zmieszany ewentualnie z 2-(2'-propanalo)-5-metylodioksanem-1,3, poddaje się wodorowaniu i hydrolizie przez kontaktowanie w temperaturze 65—150°C z wodą, przy stosunku molowym woda:cykliczny acetaldehyd, jak 21:1—100:1 z wodorem pod ciśnieniem 35,15—703,1 kg/cm², wobec silnie kwaśnej, nierozpuszczalnej w wodzie żywicy jonowymiennej i katalitycznej ilości katalizatora wodorowania, przy stosunku wagowym żywica:katalizator wodorowania, jak 0,1:1—100:1.

3. Sposób wytwarzania butanodiolu-1,4, **znamięny tym**, że nowy acetaldehyd o sześcioczłonowym pierścieniu acetalowym i jednej aldehydowej grupie funkcyjnej przyłączonej do pierścienia acetalowego przy atomie węgla rozdzielającym acetalowe atomy tlenu będący, 2-(3'-propanalo)-5-metylodioksanem-1,3, zmieszany ewentualnie z 2-(2'-propanalo)-5-metylodioksanem-1,3, poddaje się wstępnemu wodorowaniu i hydrolizie w środowisku wodnym, przy stosunku molowym woda:cykliczny acetaldehyd, jak 1:1—100:1, w temperaturze 40—150°C, pod ciśnieniem wodoru 35,15—703,1 kg/cm², w obecności katalitycznej ilości katalizatora wodorowania, po czym wstępnie uwodorniony produkt poddaje się wodorowaniu i hydrolizie przez kontaktowanie z wodą i wodorem wobec silnie kwaśnej nierozpuszczalnej żywicy jonowymiennej i katalitycznej ilości katalizatora wodorowania.

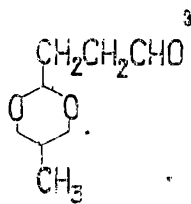




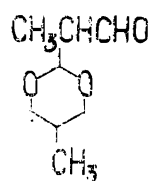
Schemat 5



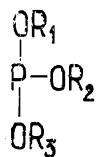
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4