



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

227744

(11) (B1)

(22) Prihlásené 01 06 82
(21) (PV 4035-82)

(40) Zverejnené 15 09 83

(45) Vydané 15 05 86

(51) Int. Cl.³

C 07 C 31/02
C 07 C 33/02
C 07 C 43/04
C 07 C 43/14
C 07 C 69/02
C 07 C 69/52

(75)
Autor vynálezu

KOMORA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA, MACHO VENDELÍN ing. DrSc.,
NOVÁKY, KOMOROVÁ EVA, PRIEVIDZA

(54) **Spôsob výroby organických kyslíkatých zlúčenín zo skupiny alkoholov, éterov, esterov**

1

Vynález sa týka výroby organických kyslíkatých zlúčenín, hlavne alkoholov, éterov a esterov, z olefínov, alkoholov, vody a karboxylových kyselín.

Je známe, že adíciou alkoholov na nenasýtené uhľovodíky za katalytického účinku kyselín vznikajú étery (Kirk-Othmer: Encyklopedia of Chemical Technology, Vol. 8, /1965/; USA pat. č. 2 720 547). Ako katalyzátory tejto reakcie sa používajú silné minerálne brønstedovské kyseliny, alebo Lewisové kyseliny, ako chlorid železitý, chlorid zinočnatý, fluorid bromitý. Nevýhodou uvedených katalytických systémov je však značná korózia zariadenia a potreba odstraňovať katalyzátor z reakčnej zmesi. Výhody majú ďalej postupy, v ktorých sa ako katalyzátory používajú kationaktívne živice, napr. sulfonované styrén-divinylbenzénové živice (NSR pat. č. 868 147). Kyslé ionexy (katexy) môžu byť tiež na báze iných sulfonovaných polymérov, ktoré majú kyslé funkčné skupiny, ako $-SO_3H$ alebo $-COOH$ (USA pat. číslo 2 721 222; NSR pat. č. 1 224 294). Uvedeným spôsobom je možné pripraviť alifatické étery z izoolefínov C_4 až C_{14} a alkoholov C_1 až C_{12} (USA pat. č. 2 480 940). Je možné pripraviť tiež étery z olefínov, avšak reakčná rýchlosť je nižšia. Na túto adíciu možno použiť nielen alifatické primárne alkoholy, ale aj alifatické dioly až polyoly, zmes di- až polyolov, alebo ich zmesi s aromatickými alebo cykloalifatickými primárnymi i sekundárnymi alkoholmi (čs. autorské osvedčenie č. 190 755).

Podobne sa nenasýtené étery pripravujú z nenasýtených alkoholov a izoolefínov (čs. autorské osvedčenie č. 190 716). Aj keď použitie iónmeničov znižuje až odstraňuje problémy s koróziou zariadenia, zvyšujú sa problémy s prácou v heterogénnej fáze, z dôvodu nižšej aktivity ionexov v porovnaní so silnými anorganickými kyselinami, najmä s kyselinou sírovou, je potrebné použiť až desaťnásobné množstvo ionexov. Okrem toho použitie ionexov je limitované teplotou použitia do $130^\circ C$, lebo sa pomerne rýchlo nad touto teplotou deštruuju.

227744

A v prípade adície alkoholov na olefiny alebo cykloolefiny je dostatočná reakčná rýchlosť len pri použití kyseliny sírovej, či olea ako katalyzátora alebo pri inom katalyzátore, spravidla teplota nad 130 °C. Podobne prípravu esterov karboxylových kyselín je možné uskutočniť reakciou monoolefinov C₁ až C₈ s organickou kyselinou C₁ až C₂₀ na kyslých katalyzátoroch (USA pat. č. 3 492 341). Na túto reakciu je možné použiť iónmeniče obsahujúce sulfoskupiny (NSR pat. č. 2 306 586; ZSSR autorské osvedčenie č. 560 875), alebo kyselinu sírovú (NSR pat. č. 1 668 537). Podobne sa dajú vyrábať alkylestery karboxylových kyselín reakciou karboxylových kyselín s alkyl-terc.alkyléterom za prítomnosti kyslého katalyzátora, ako kyseliny sírovej, sulfónovej i heteropolykyselín (Belg. pat. č. 866 037). Okrem príslušného esteru karboxylovej kyseliny vzniká olefín. Spôsob sa dá použiť na separáciu olefinov so súčasťou prípravou esterov. Okrem kyseliny sírovej je na prípravu esterov možné použiť i zmes síranu bizmutitého a kyseliny brómvodíkovej (Jap. pat. č. J 5 4 022 314).

Problémy pri príprave esterov karboxylových kyselín sú podobné ako pri príprave éterov, pričom prítomnosť organických kyselín ešte vo väčšej miere kladie nároky na odolnosť zariadenia voči korózii, najmä pri použití anorganických kyselín. Podobným postupom je možné z olefinov a vody pripravovať etanol z etylénu, izopropylalkohol z propylénu a sekundárne a terciárne alkoholy z vyšších olefinov a izoolefinov, a to dvojestupňovým spôsobom, hydratáciou olefinov v kyseline sírovej o koncentrácii 60 až 90 % hmot. cez kyselinu alkylsírovú a hydrolýzou tejto v druhom stupni alebo priamou hydratáciou alkenov zriedenou kyselinou sírovou v kvapalnej fáze pri vysokej teplote a tlaku (N. N. Lebedev: Chemia a technológia základných organických a petrochemických syntéz, Vydavateľstvo Alfa, Bratislava /1979/; autorské osvedčenie ZSSR č. 202 912). Alkyl-terc.alkylétery sa pripravujú tiež z izoolefinov a alkanolov za prítomnosti katexov, v ktorých je uložený v elementárnej forme kov zo VII. alebo VIII. vedľajšej skupiny periodickej sústavy prvkov (zverejnený spis DE č. 3 026 504 A 1).

Uvedené nevýhody odstraňuje spôsob výroby organických kyslíkatých zlúčenín zo skupiny alkoholov, éterov, esterov adíciou vody, alkoholov C₁ až C₁₂, alebo karboxylových kyselín C₁ až C₁₂ na olefiny C₂ až C₁₂ za katalytického účinku minerálnych kyselín, kyselín sulfonových, alebo katexov pri teplote -5 až 200 °C, pričom adícia sa uskutočňuje za prídavku aspoň jedného prvku alebo zlúčeniny z podskupiny medi, cínu, arzenu, chrómu, mangánu, železa periodickej sústavy prvkov v množstvách 0,001 % hmot. až 2,0 % hmot. na násadu, s výnimkou prvkov podskupiny mangánu a železa pri použití katexu k výrobe terc.alkyléterov.

Výhodou spôsobu výroby podľa vynálezu je vyššia reakčná rýchlosť a tým výrobnosť jednotky, najmä však výrazne nižšia korózia a tým oveľa vyššia životnosť výrobného zariadenia. Spôsob umožňuje rozšíriť aplikačné možnosti využitia kyseliny sírovej a ďalších silných kyselín ako katalyzátory tým viac, že tieto patria k najúčinnnejším a k technicky najdostupnejším i najlacnejším katalyzátorom. Uvedený katalytický systém okrem vysokej účinnosti priaznivo ovplyvňuje kvalitu pripravených produktov. Spôsob výroby podľa vynálezu je technicky jednoduchý a nevyžaduje zvláštne úpravy bežných zariadení. Možno ho teda uskutočňovať i na stávajúcich zariadeniach v diskontinuálnom, polokontinuálnom i kontinuálnom usporiadaní.

Dávkovanie prechodných kovov, resp. zlúčeniny alebo zlúčenín prechodných kovov možno uskutočňovať osobitne alebo spolu s kyslým katalyzátorom, napr. s kyselinou sírovou alebo spolu s východiskovými hydroxy- alebo karboxy-zlúčeninami. Na výrobu éterov je možné použiť nasýtené i nenasýtené alkoholy, di- až polyoly, najmä s počtom atómov uhlíka 1 až 16, ako aj iné organické zlúčeniny obsahujúce v molekule aspoň jednu hydroxyskupinu. No tiež príprava s inými alkoholmi, etylalkoholom, butylalkoholom, 2-etylhexanolom, alylalkoholom, resp. ich zmesami, prípadne i za prítomnosti vody.

Z olefinov prichádzajú do úvahy najmä izobutén, izopentén ako aj nižšie a vyššie olefiny, tiež diolefiny i cykloolefiny, ako aj zmesi olefinov s inými uhľovodíkmi. V dôsledku podstatne väčšej reakčnej rýchlosti izoolefinov v porovnaní s n-olefinmi je možné uvedeným

spôsobom používať tiež zmesi olefinov, napr. pyrolyznu C_4 -, resp. C_5 -frakciu, pričom z uvedenej zmesi reakciou s alkoholmi selektívne vznikne príslušný alkyl-terc.butyléter alebo alkyl-terc.amyléter.

Z kyselín a olefinov, resp. éterov pripravených v prvom štádiu ako prekurzorov olefinov, je možné zasa uvedeným spôsobom pripraviť estery odpovedajúcich kyselín. Z kyselín prichádzajú do úvahy najčastejšie kyselina mravčia a octová, ale aj možné použiť tiež vyššie nasýtené i nenasýtené kyseliny. Okrem tohoto je možné postup aplikovať tiež na transesterifikáciu, t. j. z daného esteru s použitím uvedeného katalytického systému a alkoholu, prípadne kyseliny previesť prípravu iného esteru, napr. uskutočniť transesterifikáciu vinylacetátu s kyselinou laurovou na vinylaurát a podobne.

Na prípravu alkoholov prichádzajú do úvahy hlavne alkény C_2 až C_{18} , ako aj cykloalkény C_6 až C_{12} v jednom alebo v dvoch stupňoch. Ako zlúčeniny prechodných kovov je možné použiť oxidy, hydroxidy a soli organických kyselín i anorganických kyselín, najmä sírany prechodných kovov, a to mravčany a octany hlavne medi, železa, cínu, arzenu a antimónu. Tieto je možné aplikovať buď priamo do prostredia, alebo aplikovať v prúde spolu s jednou z reagujúcich látok. Pritom dané zlúčeniny je možné aplikovať ako také, alebo ich pripraviť in situ prídavkom východiskových prvkov, či kovov v čistej forme, alebo vo forme takých zliatin, ktoré vytvárajú v danom prostredí kationy týchto zlúčenín. Napríklad je možné aplikovať i samotnú buď alebo jej zliatinu, prípadne uhličitany, pričom sa táto prevedie na príslušný síran alebo inú vhodnú zlúčeninu prídavkom kyseliny sírovej a pod. Pritom jedná sa o nízke prídavky látok prechodných kovov. Napr. pri použití síranu meďnatého už prídavok 0,01 % hmot. na násadu má podstatne pozitívne vlastnosti, no je možné použiť tiež množstvá zlúčenín prechodných prvkov, najvýhodnejšie však v rozsahu 0,05 až 0,5 % hmot. na násadu.

Ako kyslé katalyzátory je pri uvedenom spôsobe najvhodnejšie použitie kyseliny sírovej a kyselín sulfónových, a to či už benzénsulfónových, naftalénsulfónových, prípadne s rôznymi substituentami (alkylmi) na aromatických kruhoch.

Konkrétne uskutočnenie reakcií vidno z príkladov, ktoré však nevyčerpávajú všetky možné kombinácie.

P r í k l a d 1

Alkyl-terc.butyléter sa robí v tlakových skúmvkách z nehrdzavejúcej ocele valcovitého tvaru o objeme 300 cm^3 . Do skúmvky sa naváži príslušné množstvo alylalkoholu a katalyzátora; skúmvka sa podchladí pevným oxidom uhličitým, naplní izobuténom. Po uzavretí sa odskúša na tesnosť, potom sa upevní do nosného rámu a ponorí do vytemperovaného glykolového kúpeľa a spustí sa rotácia ($40 \text{ otáčok} \cdot \text{min}^{-1}$; rotácia kolmá na os valca). Dosiahnuté výsledky sú zoradené v tabuľke 1.

Zatiaž čo pokusy 1, 2, 5, 6, 7, 13 a 14 sa robia s prídavkami 0,1 % hmot. na násadu síranu meďnatého, oxidu meďnatého, síranu železitého, práškového cínu, oxidu arzenitého a síranu antimonitého, pokusy 3, 4, 8 až 12 sú porovnávacie, t. j. bez prídavkov solí.

Polarografickou analýzou produktov pripravených bez prídavkov prechodných prvkov sa dosahujú tieto výsledky:

v produkte pokusu 3 (% hmot.):	$1,6 \cdot 10^{-3}$ Cr; $1,1 \cdot 10^{-3}$ Ni; $4,1 \cdot 10^{-3}$ Fe
v produkte pokusu 4 (% hmot.):	$7,1 \cdot 10^{-4}$ Cr; $1,1 \cdot 10^{-4}$ Ni; $1,3 \cdot 10^{-4}$ Fe
v produkte pokusu 13 (% hmot.):	$1,0 \cdot 10^{-4}$ Cr; $1,6 \cdot 10^{-4}$ Ni; $7,5 \cdot 10^{-4}$ Fe
v produkte pokusu 14 (% hmot.):	$4,4 \cdot 10^{-5}$ Cr; $4,0 \cdot 10^{-5}$ Ni; $3,1 \cdot 10^{-5}$ Fe

T a b u l k a 1

Porovnanie reakčnej rýchlosti s rôznymi druhmi katalyzátorov s prídavkami látok prechodného mocnenstva na tvorbu produktov.
 Reakčná teplota 80 °C; reakčná doba 35 min; ná sada 0,5 mólu izobuténu, 0,5 mólu alylalkoholu 57,2 g + katalyzátor.

Ozna- čenie pokusu	Katalyzátor druh	Katalyzátor množstvo (% hmot.) na ná sadu	Hmotnosť produktu (g)	Zloženie produktu (% hmot.)				Konverzia (%)			Selektivita izobuténu na (%)		
				izobutén	terc.- butanol	diizo- butén	alyl- terc.- butyl- éter	alyl- alkohol	alyl- alkohol	terc.- butanol	terc.- butanol	diizo- butén	terc.- butyl- éter
1	H ₂ SO ₄	0,2	33,9	0,2	2,1	0,1	24,1	73,4	14,3	16,4	11,9	11,3	86,8
2	H ₂ SO ₄	0,5	37,6	0,3	3,1	0,1	36,3	57,9	24,9	28,6	11,1	0,6	88,3
3	H ₂ SO ₄	1,7	49,7	6,7	4,3	0,2	61,8	26,9	53,9	59,9	9,7	0,4	89,9
4	PTS	0,5	33,0	0,2	1,1	0,1	20,0	77,9	11,4	12,8	8,1	1,4	90,5
5	PTS	1,0	36,1	0,4	2,1	0,1	33,4	63,5	21,0	23,3	8,7	0,8	90,5
6	PTS	2,1	40,7	1,0	3,1	0,1	49,1	46,5	34,9	38,6	8,9	0,4	90,8
7	PTS	4,2	48,6	6,1	4,0	0,1	60,4	29,0	51,4	56,9	9,3	0,3	90,4
8	bez	0,0	29,3	0,2	0,0	0,0	0,0	99,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
9	katex	1,8	38,2	0,7	3,9	0,1	38,3	56,5	25,7	29,8	13,6	0,6	85,8
10	katex	4,5	46,0	0,4	5,6	0,2	61,6	31,8	49,6	56,9	12,1	0,7	87,1
11	katex	8,8	51,0	0,5	5,0	0,4	74,8	18,9	66,8	74,4	9,3	0,9	89,8
12	katex	17,5	53,3	0,0	6,3	0,5	78,6	14,5	73,3	83,3	10,9	1,1	88,0
13	H ₂ SO ₄	1,7	57,3	19,8	2,3	0,2	54,2	23,1	54,5	58,4	6,0	0,8	93,2
14	PTS	0,5	37,7	13,7	0,7	0,1	16,4	68,7	10,8	11,6	6,2	0,6	93,2

PTS = kyselina p-toluénsulfonová

V ostatných prípadoch v produktoch pokusov uskutočnených navyše s prídavkami prechodných prvkov sú koncentrácie chrómu, niklu a železa päť až desaťkrát nižšie ako v produktoch pri použití kyseliny sírovej, resp. p-toluénsulfónovej bez prídavkov.

Pri použití kationaktívnych živíc v H-forme (katexov) - pokusy 9 až 12, je potrebné použiť štyrikrát väčšie množstvo katexu ako pri použití kyseliny sírovej a okrem toho sa dosahuje nižšia selektivita na žiadaný alyl-terc.butyléter.

Pr í k l a d 2

V zariadení podľa príkladu 1 sa pripravuje alyl-terc.butyléter z alylalkoholu a odbutadienizovanej pyrolýznej C₄-frakcie o zložení (% hmot.): propán 0,08; propán + izobután 2,97; n-bután 10,83; 1-butén 27,47; izobutén 43,3; izopentán + trans-2-butén 9,01; cis-2-butén 4,42; 1,3-butadién 1,78.

Pri reakčnej dobe 60 min s použitím 1,0 % hmot. kyseliny sírovej a 0,2 % hmot. CuSO₄ na alylalkohol, reakčnej teplote 80 °C a mólovom pomere alylalkohol : izobutén v C₄-frakcii = 1:4 sa dosiahne konverzia alylalkoholu so selektivitou 100 % na alyl-terc.butyléter a produkt po odplynení pri teplote 20 °C obsahuje 96 % alyl-terc.butylétera a 1 % hmot. terc.butylalkoholu.

Úbytok materiálu nehrdzavejúcej ocele typ 17246 je po prepočítaní 0,36 g.m⁻².h⁻¹ v prípade, že sa nepoužije prídavok síranu meďnatého. V prípade použitia prídavku síranu meďnatého klesne úbytok na 0,05 g.m⁻².h⁻¹ materiálu z nehrdzavejúcej ocele.

Pr í k l a d 3

Do rotačného autoklávu o objeme 1 dm³ sa nadávkuje 274 g kyseliny sírovej o konc. 70 % hmot. a 112 g zmesi n-buténu s izobuténom a platnička rozmerov 42 x 11,5 x 1 mm, povrchu 1 073 mm² z nehrdzavejúcej ocele triedy 17246.4 sa vloží do autoklávu. Autokláv sa premiešava 60 min pri teplote 40 °C. K 50 g produktu z autoklávu sa potom pridá 250 g destilovanej vody. Po oddestilovaní zmesi vody a alkoholov za prítomnosti pliešku z nehrdzavejúcej ocele sa získa 210 g destilátu s výťažkom 75 % 2-butanolu a 85 % izobutanolu na nasadené olefiny. Pritom počas reakcie v autokláve je úbytok pliešku z nehrdzavejúcej ocele 0,01162 g, po destilácii úbytok 0,2497 g (za 2,5 h pri teplote 60 °C, destilácia sa robí za zníženého tlaku). V ďalšom pokuse sa za inak podobných podmienok, ale navyše s pridaním 0,05 % hmot. síranu meďnatého, počas reakcií v autokláve úbytok na hmote pliešku z nehrdzavejúcej ocele je prakticky ťažko vážiteľný, po destilácii dosahuje 0,0054 g. Pritom je výťažok alkoholov podobný ako v predchádzajúcom pokuse.

Zatiaľ čo v prvom prípade je úbytok materiálu 2,02 g/m².h v autokláve a 41,4 g/m².h pri destilácii, v druhom prípade s použitím prídavku síranu meďnatého je úbytok materiálu 0,00 g/m².h pri príprave butylsírovej kyseliny a 0,89 g/m².h počas destilácie.

Pr í k l a d 4

Do skúmaviek z nehrdzavejúcej ocele o objeme po 300 cm³ podľa príkladu 1 sa naváži 60 g kyseliny octovej a 56 g izobuténu s rôznym množstvom kyseliny sírovej pri teplote 80 °C za prítomnosti doštičky rozmerov 40 x 10 x 1 mm z nehrdzavejúceho materiálu triedy 17347. Dosiahnuté výsledky prípravy terc.butylacetátu sú zoradené do tabuľky 2.

T a b u l k a 2

Vplyv reakčnej doby a množstva katalyzátora na konverziu kyseliny octovej pri teplote 80 °C a mol. pomere izobutén/kys. octová = 1,0

Číslo pokusu	Katalyzátor kys. sírová (% hmot.)	Reakčná doba (min)	Hmotnosť produktu po odplynení (g)	Konverzia kys. octovej na terc.-butylacetát (%)
1	0,0	120	69,2	2,0
2	0,5	120	110,8	60,8
3	1,25	120	117,0	75,2
4	1,25	20	103,5	45,7
5	1,25	45	104,8	54,1
6	1,25	80	116,0	73,2

Pliešok z nehrdzavejúcej ocele má bez použitia síranu meďnatého dosiahnuť úbytok za 2 h v pokuse 3 až 0,1021 g, zatiaľ čo s prídavkom 0,05 % hmot. síranu meďnatého, resp. rovnakých množstiev síranu železnatého, síranu antimonitého, síranu cínatého a oxidu arzenitého dosahuje úbytok pliešku len 0,0006 až 0,0015 g.

P r í k l a d 5

V tlakových skúmavkách podľa príkladu 1, sa syntetizuje alyl-terc.butyléter z 0,5 mólu alylalkoholu a C₄ frakcie (zloženie v príklade 2) obsahujúcej 2,0 móly izobuténu. Ako katalyzátor sa použije 0,5 % hmot. kyseliny sírovej pri reakčnej teplote 80 °C a reakčnej dobe 60 minút a rôzne prídavky.

Spolu s násadou sa do skúmavky vloží skúšobné teliesko z nehrdzavejúcej ocele druh 17246 o rozmeroch 40 x 10 x 1 mm, povrch 900 mm². Po ukončení syntézy sa skúmavky ochladia na teplotu 20 °C a opatrne odplynia. Produkt sa analyzuje na alyl-terc.butyléter a alylalkohol a zvážia sa skúšobné telieska.

Pri dosiahnutí 100 %-nej konverzii alylalkoholu a 95 až 100 %-nej selektivity bez ohľadu na druh použitého prídavku.

Úbytok skúšobného telieska bez prídavkov je 0,35 g.m⁻².h⁻¹, s prídavkami 0,001 % hmot. oxidu meďnatého 0,02 g.m⁻².h⁻¹, s prídavkom 0,1 % hmot. oxidu arzenitého 0,1 g.m⁻².h⁻¹, s prídavkom 0,1 % hmot. sedemolibenanu šestamonného úbytok 0,06 g.m⁻².h⁻¹; s prídavkom 0,0001 % hmot. síranu meďnatého 0,17 g.m⁻².h⁻¹, 0,05 % hmot. dvojchromanu draselného 0,08 g.m⁻².h⁻¹, 0,2 % hmot. síranu manganatého 0,15 g.m⁻².h⁻¹.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby organických kyslíkatých zlúčenín so skupiny alkoholov, éterov, esterov adíciou vody, alkoholov C₁ až C₁₂, alebo karboxylových kyselín C₁ až C₁₂ na olefiny C₂ až C₁₂ za katalytického účinku minerálnych kyselín, kyselín sulfonových, alebo katexov pri teplote -5 až 200 °C, vyznačujúci sa tým, že adícia sa uskutočňuje za prídavku aspoň jedného prvku alebo zlúčeniny z podskupiny meď, cínu, arzenu, chrómu, mangánu, železa periodickej sústavy prvkov v množstvách 0,001 % hmot. až 2,0 % hmot. na násadu, s výnimkou prvkov podskupiny mangánu a železa pri použití katexu k výrobe terc.alkyléterov.