



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

225164
(11) (B1)

[22] Prihlásené 21 04 81
[21] (PV 2989-81)

[40] Zverejnené 27 05 83

[45] Vydané 15 04 86

[51] Int. Cl.³
C 07 C 69/16
C 07 C 67/05

(75)
Autor vynálezu

VOJTKO JÁN ing. CSc., ČIHOVÁ MILINA ing. CSc., HRUŠOVSKÝ
MIKULÁŠ prof. dr. ing. DrSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy esterov vicinálnych glykolov lineárnych, rozvetvených alebo cyklických termickou oxyesterifikáciou elementárnym kyslíkom

1

Vynález sa týka spôsobu prípravy esterov vicinálnych glykolov lineárnych, rozvetvených alebo cyklických termickou oxyesterifikáciou elementárnym kyslíkom.

Z literatúry je známe, že acetáty glykolov je možné pripraviť oxyesterifikáciou alkénov za použitia paládiového katalyzátora (Mateides A., Katalytická oxidácia olefinov na glykolové estery, Kandidátska dizertačná práca, Nováky 1979).

Podobne vznikajú estery vicinálnych glykol pri oxidácii alkénov molekulovým kyslíkom v prítomnosti kyseliny a esteru kyseliny o-titaničitej s nízkomolekulovým alkoholom (NSR pat. 2 550 747 /1976/).

Oxidáciou 1-oktenu v prítomnosti kyseliny octovej, N,N-dimetylformamidu a paládia vznikajú mono- a diacetáty príslušných glykolov (Oxyesterifikácia 1-alkénov, Výskumná správa VÚP Nováky 1970).

Za prítomnosti tálitých solí pri oxidácii 1-hexénu vznikajú taktiež glykolacetáty (USA pat. 2 530 923 /1962/).

Popísané sú aj oxidácie alkénov v prostredí kyseliny octovej a octanu Co^{III} alebo Co^{IV} (USA pat. 3 542 857 /1970/) a v prítomnosti octanu Mn^{II} a jodidu draselného (NSR pat. 1 931 563 /1970/).

Uvedené nedostatky sú odstránené u spôsobu prípravy esterov vicinálnych glykolov

2

lineárnych, rozvetvených alebo cyklických za zvýšeného tlaku a za prítomnosti alifatickej karboxylovej kyseliny, ktorého podstatou je, že alkén lineárny, rozvetvený alebo cyklický s počtom atómov uhlíkov 5 až 14 sa rozpustí v rozpúšťadle, ktorým je organická kyselina s počtom atómov uhlíkov 2 až 18, anhydrid organickej kyseliny alebo ich homogénna zmes s vodou, ktorej monoester alebo diester sa má pripraviť a tento sa ďalej oxiduje elementárnym kyslíkom alebo vzduchom, prípadne ich zmesou v objemovom pomere 99,9 až 0,1 : 0,1 až 99,9, pri teplote 120 až 180 °C, s výhodou 150 °C, za tlaku aspoň 0,4 MPa.

Výhodou postupu podľa tohoto vynálezu je jednoduchosť prevedenia reakcie a práca bez katalyzátora.

Reakciu je možné uskutočniť v tlakovom sklenenom reaktore tvaru ampulky, o objeme cca 7,5 cm³, opatrenej kapilárkou z nehrdzavejúcej ocele pre prívod kyslíka, resp. vzduchu za konštantného tlaku. Ampulky sú uložené v izotermicky vyhrievanom duralovom bloku, umiestnenom v trepacom zariadení, s regulovateľným počtom kmitov v intervale 0 — 500 min⁻¹.

Vynález je popísaný v príkladoch prevedenia.

Príklad 1

Do tlakového skleneného reaktora tvaru ampulky o objeme približne $7,5 \text{ cm}^3$, opatreného kapilárou z nehrdzavejúcej ocele pre prívod kyslíka, resp. vzduchu za konštantného tlaku sa vložilo $8 \cdot 10^{-3}$ molu 1-hepténu a $5,75 \cdot 10^{-2}$ molu kyseliny octovej. Ampulka bola vložená do termicky vyhrievaného duralovom bloku, umiestnenom v trepacom zariadení s regulovateľným počtom kmitov v intervale 0 až 500 min^{-1} . Teplota bola 150°C , tlak kyslíka $0,8 \text{ MPa}$. Po reakčnom čase 3 hod. bola konverzia 1-hepténu $16,7 \%$ hmotnostných na zmes prevažne 1,2-heptándiolmono- a diacetátov.

Príklad 2

Za podmienok a v zariadení ako v príklade 1, sa roztok $8 \cdot 10^{-3}$ molu 1-hepténu a $5,75 \cdot 10^{-2}$ molu acetanhydridu oxidoval 3 hodiny elementárnym kyslíkom, pričom konverzia 1-hepténu bola $10,4 \%$ hmot. na prevažne 1,2-heptándioldiacetát.

Príklad 3

Za podmienok a v zariadení ako v príklade 1, sa oxidovala zmes $8 \cdot 10^{-3}$ molu 1-hepténu v $5,75 \cdot 10^{-2}$ molu kyseliny propióno-

vej. Po 3 hodinách oxidácie bola konverzia 1-hepténu $18,3 \%$ hmot. na zmes prevažne 1,2-heptándiolmono- a dipropionátov.

Príklad 4

Za podmienok a v zariadení ako v príklade 1, sa oxidovala zmes $8 \cdot 10^{-3}$ molu okténu v $5,75 \cdot 10^{-2}$ molu kyseliny maslovej. Po 3 hodinách oxidácie bola konverzia 1-okténu $18,9 \%$ hmot. na zmes prevažne 1,2-oktándiolmono- a dibutyátov.

Príklad 5

Za podmienok a v zariadení ako v príklade 1, sa oxidovala zmes $8 \cdot 10^{-3}$ molu 2-etyl-1-hexénu a $5,75 \cdot 10^{-2}$ molu kyseliny octovej. Po 3 hodinách oxidácie bola konverzia 2-etyl-1-hexénu $27,4 \%$ hmot. na zmes prevažne 2-etyl-1,2-hexándiolmono- a diacetátov.

Príklad 6

Za podmienok a v zariadení ako v príklade 1, sa oxidovala zmes $8 \cdot 10^{-3}$ molu cyklohexénu a $5,75 \cdot 10^{-2}$ kyseliny octovej. Po 3 hodinách oxidácie bola konverzia cyklohexénu $34,9 \%$ hmot. na zmes prevažne 1,2-cyklohexándiolmono- a diacetátov.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy esterov vicinálnych glykolov lineárnych, rozvetvených alebo cyklických termickou oxyesterifikáciou elementárnym kyslíkom alkénov lineárnych, rozvetvených alebo cyklických za zvýšeného tlaku a za prítomnosti alifatickej karboxylovej kyseliny, vyznačený tým, že alkén lineárny, rozvetvený alebo cyklický s počtom atómov uhlíkov 5 až 14 sa rozpustí v rozpúšťadle, ktorým je organická kyselina s

počtom atómov uhlíkov 2 až 18 anhydrid organickej kyseliny alebo ich homogenná zmes s vodou, ktorej monoester alebo diester sa má pripraviť a tento sa ďalej oxiduje elementárnym kyslíkom alebo vzduchom, prípadne ich zmesou v objemovom pomere 99,9 až 0,1 : 0,1 až 99,9, pri teplote 120 až 180°C , s výhodou 150°C , za tlaku aspoň $0,4 \text{ MPa}$.