



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

204066

(11) (B1)

(22) Prihlášené 09 10 78
(21) (PV 6530-78)

(40) Zverejnené 30 05 80

(45) Vydané 15 10 83

(51) Int. Cl.³
C 07 D 303/04
C 07 D 301/19

(75)

Autor vynálezu

FANČOVIČ KAROL ing. CSc., BRATISLAVA, GRÓM JÁN ing., NITRA a
HRUŠOVSKÝ MIKULÁŠ prof. dr. ing. DrSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy alkénoxidov

1

Predmetom vynálezu je spôsob prípravy alkénoxidov oxidáciou alkénov organickým hydroperoxidom za katalýzy zlúčeninami kovov s prechodovým mocenstvom a so súčasnou modifikáciou technologických podmienok.

V súčasnosti používané spôsoby prípravy alkénoxidov oxidáciou alkénov organickými hydroperoxidmi za katalýzy zlúčeninami kovov s prechodovým mocenstvom pozostávajú z dvoch častí: prípravy alkénoxidu a izolácie alkénoxidu, najčastejšie destilačným spôsobom spojeným s izoláciou nezreagovaného alkénu a vzniknutého alkoholu.

V priebehu reakcie hydroperoxid odštiepuje určitý podiel kyslíka v elementárnej forme, čo znižuje výťažok alkénoxidu vzhľadom na spotrebovaný hydroperoxid. Jednou z príčin znižujúcich výťažok je tu inhibičný účinok alkanolu vznikajúceho v reakcii. Tvorba alkénoxidu je podmienená vytvorením komplexnej zlúčeniny organický hydroperoxid — zlúčenina kovu s prechodovým mocenstvom, ktorá oxiduje alkén. Katalyticky najúčinnnejšie množstvo zlúčenín kovov s prechodovým mocenstvom je v oblasti 10^{-2} až 10^{-4} gramatému na mól organického hydroperoxidu. Alkohol, vznikajúci rozkladom hydroperoxidu, tvorí s katalyzátorom pevnejšiu komplexnú zlúčeninu ako katalytický

2

komplex, čím katalyzátor vyraduje z jeho funkcie. Vzhľadom k relatívne malému množstvu katalyzátora dochádza v priebehu reakcie k znižovaniu rýchlosti konverzie organického hydroperoxidu, poťažne sa až zastavuje napriek tomu, že v reakčnej sústave je ešte relatívne vysoká koncentrácia organického hydroperoxidu. Tento je možné regenerovať a pred izoláciou zložiek reakčného produktu je nutné ho rozložiť. Termické alebo chemické rozrušenie zbytkového organického hydroperoxidu má za následok riziko zníženia výťažku alkénoxidu prešmykom, polymerizáciou a inými nežiadúcimi reakciami.

Uvedené nedostatky odstraňuje postup podľa vynálezu, podľa ktorého sa spôsob prípravy alkénoxidov oxidáciou alkénov s 8 až 12 uhlíkovými atómami v molekule organickými hydroperoxidmi, s výhodou terc. butylhydroperoxidom za katalytického účinku zlúčenín kovov s prechodovým mocenstvom, s výhodou zlúčenín molybdénu, najmä nafenátu molybdénu, za teploty 80 až 125 °C uskutočňuje tak, že v reakcii vznikajúci alkanol sa priebežne odstraňuje destiláciou, s výhodou ve forme azeotropickej zmesi s nadbytočným alkénom.

Hlavnou výhodou postupu podľa vynálezu je predovšetkým tá skutočnosť, že odstraňo-

vaním vznikajúceho alkoholu sa znižuje možnosť tvorby komplexu alkohol — katalyzátor v dôsledku čoho dochádza k vyššiemu využitiu východiskových surovín, najmä cenného organického hydroperoxidu a navyiac je proces veľmi efektívny aj z hľadiska energetického, keď reakčné teplo sa sčasti využije na oddestilovanie azeotropickej zmesi. Proces sa dá realizovať v bežných chemických zariadeniach, ktoré nie sú náročné z hľadiska investičných nákladov.

V postupu podľa vynálezu sú spojené dva predtým technologicky samostatné časti prípravy alkénoxidov: oxidácia a izolácia čiastočne do jedného procesu a prevádzajú sa súbežne v jednom zariadení. Počas oxidácie uvoľňované reakčné teplo sa sčasti využije na oddestilovanie najprchavejšej zložky v reakčnej sústave vznikajúceho alkoholu spravidla vo forme azeotropickej zmesi s alkénom alebo uhlovodíkom, použitým ako rozpúšťadlo vo forme prednej frakcie získanej rektifikáciou na účinnej kolóne výhradne s malou dynamickou zádržou. Odstraňovaním reakčnej zložky zapríčiňujúcej inhibičný efekt konverzie organického hydroperoxidu sa urýchli a zvýši, zmenší sa možnosť zapájania sa alkoholu do následných reakcií, a kráti sa celková doba potrebná na priebeh reakcie a izolácie a taktiež sa zlepšuje tepelná bilancia technologického procesu. Vzhľadom nato, že zbytkový organický hydroperoxid nie je potrebné odstraňovať, zabráňuje sa niektorým vedľajším a následným reakciám, čím je daný predpoklad pre zvýšenie selektivity tvorby alkénoxidu. Z hľadiska účinnosti postupu podľa vynálezu nie je podmienkou úplné odstránenie vznikajúceho alkanolu a aj jeho čiastočné odstránenie napomôže lepšiemu priebehu reakcie.

Vhodnou voľbou reakčných a izolačných podmienok je možné prispôsobiť tento sy-

stém pre použitie najčastejšie používaných oxidačných činidiel, napríklad terciárneho butylhydroperoxidu, izopropylbenzén-hydroperoxidu, etylbenzén-hydroperoxidu a celej palety oxidovaných alkénov, pričom teplota varu alkénu má byť nižšia ako teplota varu vznikajúceho alkanolu.

Príklad 1 až 8

Do varáku s elektromagnetickým miešaním sa naváži alkén, 4,4 g oxidačného činidla o zložení: 91,5 % hmot. terciárneho butylhydroperoxidu (v ďalšom TBHP), 6,0 % hmot. diterciárneho butylhydroperoxidu (v ďalšom DTBP), 1,5 % terc. butanolu (v ďalšom TBA) a naftenát molybdénu obsahujúci 2,7 % hmot. molybdénu v množstve 0,001 gramatému molybdénu na mól TBHP. Varák sa ponorí do temperovaného olejového kúpeľa. Cez kolónu typu rúrka v rúrke s medzikružím tvoreným rúrkami o priemeroch 16,2 mm a 14,2 mm, účinnej dĺžky 50 cm, odoberá sa refluxujúca azeotropická zmes alkén — TBA. Refluxný pomer sa pohybuje v rozmedzí 1 až 4. Po uplynutí reakčnej doby 60 minút sa varák vyberie z temperového kúpeľa, destilát a zvyšok vo varáku sa zväžia a analyzujú.

Pri pokusoch sa používajú nasledujúce alkény:

2,4,4-trimetyl-1-pentén

(v ďalšom 2,4,4-TM-1-P)

2,4,4-trimetyl-2-pentén

(v ďalšom 2,4,4-TM-2-P)

2-ethyl-1-hexén

(v ďalšom 2-ET-1-H)

okén-1

dodecén-1.

Výsledky z jednotlivých pokusov, ako aj reakčné podmienky, sú uvedené v tabuľke 1a a 1b.

Tabuľka 1a

Oxidácie alkénov na alkén oxidy terciárnym butylhydroperoxidom

Príklad	Názov	Alkén (g) (mól)	Teplota (°C)	Podmienky Refluxný pomer	(g)	Destilát TBA (% hmot.) (g) (mól)	ALKÉN (g)	Konverzia hydroperoxidu (%)	Vyhodnotenie Selektivity tvorby alkén oxidu (%)	Výťažok alkén oxidu
1	2,4,4- -TM-1-P	17,15 0,15282	94	2	1,92	39,1 0,7505 0,0101	60,6 1,1635 0,0104	97,5	84,2	82,1
2	2,4,4- -TM-1-P	17,0 0,15148	95	4	2,1	37,3 0,7833 0,0106	62,4 1,3104 0,0117	97,8	84,2	82,3
3	2,4,4- -TM-1-P	17,05 0,15193	98	1	4,8	38,6 1,8528 0,0250	61,0 2,928 0,261	98,4	84,1	82,7
4	2,4,4- -TM-1-P	17,0 0,15148	102	3	6,2	40,6 2,5172 0,0340	58,8 3,6456 0,0325	98,9	82,6	81,7
5	2,4,4- -TM-2-P	17,0 0,15148	105	2	7,6	40,3 3,0628 0,0413	58,9 4,4764 0,0400	99,1	83,1	82,3
6	2-ET-1-H	17,0 0,15148	110	3	3,6	75,2 2,7072 0,0365	23,2 0,8352 0,0074	97,8	92,9	90,9
7	oktén-1	17,15 0,15282	110	4	3,3	75,7 2,4981 0,0337	22,9 0,7557 0,0067	94,4	95,0	89,7
8	dodecén-1	25,5 0,15148	120	3	2,8	90,3 2,5284 0,03411	9,7 0,2716 0,001613	98,5	89,2	87,8

Tabuľka 1b

Oxidácia alkénov na alkénoxidy terciárnym butylhydroperoxidom

Príklad	(g)	TBA	TBHP	Destilačný zvyšok			Alkén	Alkénoxid	Zvyšok			
				DTBP	(% hmot.)	Alkén						
										[g]	Alkén	Alkénoxid
1	19,6	12,7	0,51	1,3	60,2	24,0	1,29					
		2,489	0,0991	0,2548	11,7992	4,704	0,2539					
		0,0336	0,0011	0,0017	0,1051	0,0367						
2	19,3	12,6	0,47	1,5	59,4	24,4	1,63					
		2,4318	0,0907	0,2895	11,4642	4,7092	0,3146					
		0,0028	0,0011	0,0010	0,1021	0,364						
3	16,6	8,4	0,4	1,8	57,9	28,6	2,9					
		1,3944	0,0664	0,2988	9,6114	4,7476	0,4814					
		0,0188	0,0007	0,002	0,0856	0,0370						
4	15,2	4,9	0,3	1,8	60,1	30,8	2,1					
		0,7448	0,0456	0,2738	9,1352	4,6816	0,3190					
		0,0100	0,0005	0,0019	0,0814	0,0365						
5	13,8	1,6	0,26	2,1	59,3	34,2	2,54					
		0,2208	0,0359	0,2898	8,1834	4,7196	0,3505					
		0,0030	0,0004	0,002	0,0729	0,0368						
6	17,8	4,9	0,5	1,6	62,8	28,6	1,6					
		0,8722	0,0390	0,2848	11,1784	5,0908	0,2848					
		0,0118	0,0010	0,0016	0,0996	0,03973						
7	18,2	4,6	1,2	1,6	62,4	28,1	2,1					
		0,8372	0,2184	0,2912	11,3568	5,1142	0,3822					
		0,01129	0,0024	0,002	0,1012	0,03989						
8	27,0	2,93	0,223	1,08	74,46	18,638	2,67					
		0,7917	0,0604	0,2912	20,105	5,0323	0,7209					
		0,0107	0,00067	0,0020	0,1194	0,03925						

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy alkénoxidov oxidáciou alkénov s 8 až 12 uhlíkovými atómami v molekule organickými hydroperoxidmi, s výhodou terc. butylhydroperoxidom za katalytického účinku zlúčenín kovov s prechodovým mocenstvom, s výhodou zlúčenín molybdé-

nu, najmä naftenátu molybdénu, za teploty 80 až 125 °C, vyznačujúci sa tým, že v reakcii vznikajúci alkanol sa priebežne odstraňuje destiláciou, s výhodou vo forme azeotropickej zmesi s nadbytočným alkénom.