

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66775

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,5/02

Zgłoszono: 27.X.1969 (P 136 539)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 27/12

Opublikowano: 15.V.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Stanisław Ciborowski, Elżbieta Maciejewska,
Irena Balcerzakowa

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania alkoholi i ketonów z nasyconych węglowodorów alifatycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania alkoholi i ketonów z nasyconych węglowodorów alifatycznych przez utlenianie ich gazami zawierającymi tlen.

Znane jest otrzymywanie alkoholi z węglowodorów alifatycznych, na przykład przez chlorowanie tych ostatnich i zmydlenie chloropochodnych. Metoda taka jednak nie znalazła zastosowania w przemyśle wielkiej syntezy organicznej z uwagi na niekorzystne wskaźniki techniczne i ekonomiczne.

Znane sposoby utleniania węglowodorów alifatycznych tlenem powietrza w fazie ciekłej prowadzi się zazwyczaj w podwyższonych temperaturach w obecności katalizatorów. Najczęściej stosuje się sole kobaltu w ilościach od 100 ppm lub wyższych. Pierwszymi cząsteczkowymi produktami reakcji są wodoronadtlenki alkilów, które łatwo ulegają rozkładowi z utworzeniem głównie odpowiednich alkoholi i ketonów. Rozkład ten jest przyspieszany przez katalizatory stosowane do utleniania. Z kolei alkohole i ketony w takim środowisku reakcji są bardzo nie trwałe i utleniają się dalej do kwasów jednokarboksylowych — najbardziej trwałych produktów utleniania, aczkolwiek stanowiących mniej cenny produkt w porównaniu do alkoholi. Droga prostego utleniania węglowodorów alifatycznych nie udało się dotychczas uzyskać w sposób ekonomiczny alkoholi i ketonów, głównie z uwagi na małą wydajność tych produktów. Znane są natomiast pewne modyfikacje procesu utleniania po-

2

zwalające na uzyskanie stosunkowo wysokich wydajności alkoholi. Jedną z nich polega na utlenianiu węglowodorów w obecności związków boru.

Powstające w procesie alkohole reagują z kwasem borowym, przy czym powstające estry są odporne na utlenianie. Ochroniając w ten sposób tworzące się alkohole zapobiega się ich dalszemu utlenianiu do kwasów karboksylowych.

Wadą wspomnianego wyżej sposobu jest konieczność prowadzenia procesu w obecności dużej ilości zawieszonego kwasu borowego i jego estrów oraz konieczność oddzielania tych zawiesin, rozkładu estrów i regeneracji kwasu borowego. Wady te powodują, że omawiany sposób jest zbyt uciążliwy do stosowania w przemyśle.

Znane są także metody utleniania węglowodorów aromatycznych z wysoką wydajnością do produktów innych, niż kwasy karboksylowe. Przykładem jest synteza fenolu kumenowego, która polega na utlenianiu kumenu tlenem powietrza w stosunkowo niskiej temperaturze bo około 70°C do wodoronadtlenku kumylu, który jest trwały w warunkach reakcji. Otrzymany w ten sposób wodoronadtlenek kumylu rozkłada się na przykład za pomocą kwasu siarkowego, przy czym cząsteczka jego ulega rozerwaniu z wytworzeniem cząsteczki fenolu i acetonu. Zastosowanie analogicznego postępowania w stosunku do nasyconych węglowodorów alifatycznych nie daje jednak korzystnego wyniku, gdyż w niskiej temperaturze utlenianie w ogóle nie zachodzi,

zaś w temperaturze odpowiednio wysokiej powstają głównie kwasy karboksylowe.

Sposobem według wynalazku proces utleniania nasyconych węglowodorów alifatycznych prowadzi się dwuetapowo. W pierwszym etapie utlenia się węglowodory nasycone do wodoronadtlenków alkiłowych. Utlenianie prowadzi się w fazie ciekłej gazami zawierającymi tlen ewentualnie w obecności bardzo małych ilości katalizatora, a mianowicie takich, które nie powodują stosunkowo szybkiego rozkładu wodoronadtlenków. Temperatura utleniania wynosi 100—150°C, korzystnie 120—135°C. Ciśnienie procesu utleniania natomiast zależy od prężności par utlenianego węglowodoru i powinno być 1,2—10-krotnie wyższe od jego prężności w temperaturze reakcji. W przypadku węglowodorów o prężności par w temperaturze reakcji niższej niż 76 mm Hg stosuje się ciśnienie zbliżone do atmosferycznego. Ilość katalizatora utleniania zależy od warunków procesu, nie powinna jednak przekraczać 0,01% wagowych w stosunku do ilości poddawanego utlenianiu węglowodoru. Jako katalizator stosuje się rozpuszczalne w węglowodorach sole kobaltu, najkorzystniej naftenian, stearynian, bądź inne sole kwasów jednokarboksylowych. Proces utleniania prowadzi się przy znacznym ograniczeniu stopnia konwersji, bo poniżej 25% utlenianego węglowodoru, najkorzystniej 5—10% stosując zawracanie nieprzereagowanego substratu, przy czym żądany stopień konwersji uzyskuje się dobierając odpowiednio stosunek ilości węglowodoru do ilości tlenu wprowadzanego do układu w postaci gazu zawierającego tlen cząsteczkowy.

W drugim etapie uzyskany produkt zawierający głównie wodoronadtlenki poddaje się katalitycznemu rozkładowi w temperaturze 20—150°C w nieobecności tlenu. W tych warunkach wspomniane wodoronadtlenki przechodzą ilościowo w alkohole i ketony bez rozerwania wiązań łańcucha węglowego, prowadzącego do podziału cząsteczki na dwie mniejsze cząsteczki związków organicznych, jak ma to miejsce w przypadku syntezy fenolu metodą kumenową. Rozkład katalityczny następuje w obecności związków zawierających metale o zmiennej wartościowości takich jak na przykład: kobalt, mangan, miedź. Najkorzystniej jest jeśli mieszaninę poreakcyjną z utleniania przepuszcza się przez złożo katalizatora, aczkolwiek pożądaný efekt można też uzyskać dodając katalizator rozpuszczalny w omawianej mieszaninie, bądź też dodając katalizator w postaci zawiesiny lub emulsji. Proces rozkładu wodoronadtlenków prowadzi się w temperaturze bliskiej temperatury utleniania, na przykład 120—135°C, gdyż nie jest wówczas konieczne schładzanie względnie podgrzewanie produktu utleniania przed poddawaniem go rozkładowi wodoronadtlenków.

Po przeprowadzeniu wspomnianej wyżej operacji produkt zawiera bardzo małe ilości nadtlenków, a mianowicie głównie nadtlenków dwualkiłowych, podczas gdy wodoronadtlenki alkiłowych ulegają prawie ilościowo rozkładowi. Z produktu tego można wydzielać alkohole i ketony znanymi metodami, na przykład drogą rektyfikacji tego produktu. Korzystnie jest przy tym uprzednio usunąć z tego pro-

duktu niewielkie ilości znajdujących się w nim kwasów, na przykład przez przemycie roztworem węglanu sodowego lub roztworem wodorotlenku sodowego.

Następujące przykłady ilustrują sposób według wynalazku.

Przykład I. 10 000 g n-undekanu utleniono powietrzem w fazie ciekłej pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 130°C w ciągu 10 godzin, przepuszczając 1500 l/godz. powietrza. Z gazów poreakcyjnych wykropiono pary związków organicznych i zawracano je do procesu. Produkt utleniania zawierał 3,0 moli wodoronadtlenków, 0,9 moli alkoholi, 0,9 moli ketonów i 0,9 moli kwasów. Produkt ten ogrzewano, mieszając z 10 g sproszkowanego MnO_2 , w temperaturze 140°C przez 60 minut. Po tej operacji zawartość wodoronadtlenków wynosiła 0,06 moli, alkoholi — 2,2 moli, ketonów — 2,2 moli i kwasów 1,2 moli. Produkt ten przemyci dwiema porcjami nasyconego wodnego roztworu obojętnego węglanu sodu w ilości po 1700 ml i następnie wodą. Przemity produkt poddano rektyfikacji pod ciśnieniem 11—12 mm Hg oddestylowując zawarty w nim nieprzereagowany substancję, który zawrócono do procesu utleniania. Pozostałość poddano dalszej rektyfikacji pod ciśnieniem 11—12 mm Hg uzyskując frakcję 715 g zawierającą prawie czystą mieszaninę alkoholi i ketonów o cząsteczkach zawierających 11 atomów węgla.

Przykład II. W 10 000 g n-dodekanu rozpuszczono 0,2 g naftenianu kobaltowego i utleniano powietrzem w fazie ciekłej pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 130°C w ciągu 15 godzin, przepuszczając 1500 l/godz. powietrza. Produkt utleniania zawierał 3,6 mola wodoronadtlenków, 3,4 mola alkoholi, 4,6 mola ketonów oraz 1,7 mola kwasów. Produkt ten przepuszczano w temperaturze 127°C przez złożo katalizatora składającego się z MnO_2 osadzonego na Al_2O_3 . Po tej operacji zawartość wodoronadtlenków wynosiła 0,1 mola, alkoholi 5,1 mola, ketonów 6,4, kwasów 1,7 mola. Po przemyciu dwiema porcjami nasyconego wodnego roztworu obojętnego węglanem sodu w ilości po 1700 ml, a następnie wodą, produkt poddano rektyfikacji pod ciśnieniem 11—12 mm Hg otrzymując frakcję 2040 g zawierającą prawie czystą mieszaninę alkoholi i ketonów.

Analogiczne doświadczenia wykonano dla innych nasyconych węglowodorów alifatycznych, zarówno o prostych, jak i rozgałęzionych łańcuchach uzyskując analogiczne wyniki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania alkoholi i ketonów z nasyconych węglowodorów alifatycznych przez utlenianie ich w fazie ciekłej gazami zawierającymi tlen w podwyższonej temperaturze **znamienny tym**, że węglowodory te poddaje się utlenianiu w temperaturze 100—150°C, najkorzystniej 120—135°C, ewentualnie w obecności małych ilości katalizatora utleniania, przy konwersji wynoszącej poniżej 25%, najkorzystniej 5—10%, a następnie produkt utleniania kontaktuje się w nieobecności tlenu katali-

5

zatem rozkładu wodoronadtlenków w temperaturze 20—150°C, najkorzystniej w 120—135°C i uzyskane alkohole i ketony oddziela znanymi metodami.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako katalizator w procesie utleniania stosuje się rozpuszczalne w węglowodorach sole kobaltu i kwasów jednakarboksylowych, najkorzystniej naftenian lub stearynian w ilościach nie przekraczających 100 części wagowych kobaltu na milion części wagowych węglowodoru.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że rozkład wodoronadtlenków prowadzi się wobec katalizatora rozpuszczającego się w produkcie ut-

6

leniania, bądź w obecności katalizatora stanowiącego zawiesinę lub emulsję w środowisku reakcyjnym, najkorzystniej jednak reakcję rozkładu wodoronadtlenków prowadzi się przepuszczając mieszaninę reakcyjną przez nieruchome złożo katalizatora.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że proces utleniania prowadzi się pod ciśnieniem wynoszącym 1,2—10-krotną wartość prężności par utlenianego węglowodoru w temperaturze reakcji, w przypadku natomiast węglowodorów o prężności par w temperaturze reakcji niższej niż 76 mm Hg stosuje się ciśnienie zbliżone do atmosferycznego.