



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o,27

Zgłoszono: 15.10.1968 (P. 129 540)

Pierwszeństwo: 16.10.1967 dla zastrz.
1 - 5
19.07.1968 dla zastrz.
6 i 7
Japonia

MKP C07c 73/06

Opublikowano: 01.06.1974

Współtwórcy wynalazku: Ken Ito, Hiroshi Kaminaka, Norio Kotera,
Shinji Yamamoto, Iwao Dohgane, Kosuke
Shigehiro, Hiroshi Kuruma, Takashi Chinuki,
Hiroshi Yoshitake, Kenji Tanimoto, Shinichi
Hasegawa, Nobuki Kobayasi

Właściciel patentu: Sumitomo Chemical Company, Ltd, Osaka (Japonia)

Sposób wytwarzania trzeciorzędowych wodoronadtlenków

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania trzeciorzędowych wodoronadtlenków o ogólnym wzorze 1, w którym R i R' są jednakowe lub różne i oznaczają niższe pierwszorzędowe rodniki alkilowe. Związki wytwarzane sposobem według wynalazku stanowią produkty wyjściowe do wytwarzania krezoli i ketonów.

Znany jest sposób wytwarzania fenolu przez utlenianie izopropylbenzenu w celu otrzymania wodoronadtlenku, który następnie przekształca się w fenol i aceton. Metody tej nie można jednak korzystnie stosować w celu wytwarzania krezoli, ponieważ jeżeli toluen podstawiony drugorzędowymi rodnikami alkilowymi utlenia się znanymi sposobami, stosowanymi przy utlenianiu benzenu podstawionego drugorzędowymi rodnikami alkilowymi, wówczas prędkość procesu utleniania jest bardzo mała. Poza tym podczas procesu utleniania powstają również pierwszorzędowe i trzeciorzędowe nadtlarki. Mianowicie, gdy utlenianiu ulega rodnik metylowy w podstawionym toluenie, wówczas powstaje wodoronadtlenek pierwszorzędowy, zaś gdy utlenia się drugorzędowy rodnik alkilowy, wówczas powstaje wodoronadtlenek trzeciorzędowy. W dalszej fazie procesu, przez rozkład trzeciorzędowego wodoronadtlenku otrzymuje się wprawdzie krezol i keton, ale równocześnie w wyniku rozkładu pierwszorzędowego nadtlarku otrzymuje się fenol podstawiony drugorzędowymi rodnikami alkilowymi, przy czym powstają produkty o konsy-

2

stencji żywicy. Reakcje te przedstawia schemat podany na rysunku, przy czym R i R' we wzorach występujących w tym schemacie oznaczają niższe pierwszorzędowe rodniki alkilowe.

Przeprowadzono wiele prób w celu zahamowania powstawania pierwszorzędowego wodoronadtlenku przez odpowiedni dobór warunków procesu utleniania, jednakże próby te nie dały zadowalających wyników, gdyż nawet przy różnych warunkach utleniania nie można zapobiec utlenianiu około 20—30% grup metylowych w produkcie wyjściowym. Wobec tego zastosowano dodatkowy zabieg, mający na celu usuwanie pierwszorzędowego wodoronadtlenku po procesie utleniania, a przed reakcją rozkładu trzeciorzędowego wodoronadtlenku. Metody takie są podane w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 728 797 i 2 779 797. Polegają one na ekstrahowaniu pierwszorzędowego wodoronadtlenku lub rozkładaniu go za pomocą wodorotlenku sodowego tak, aby następnie rozkład trzeciorzędowego wodoronadtlenku w obecności kwaśnego katalizatora przebiegał w środowisku nie zawierającym pierwszorzędowego wodoronadtlenku. Sposób ten jest jednak niedogodny, gdyż trzeba prowadzić dodatkową operację, przy czym wydajność krezoli, otrzymywanych z toluenów podstawionych drugorzędowymi rodnikami alkilowymi, ulega zmniejszeniu.

Sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie trzeciorzędowych wodoronadtlenków o wzo-

rze 1 praktycznie nie zawierających pierwszorzędowego wodoronadtlenku. Sposobem według wynalazku osiąga się to nie przez hamowanie reakcji utleniania rodnika metylowego w toluenie podstawionym drugorzędowymi rodnikami alkilowymi, ani nie przez oddzielanie trzeciorzędowego wodoronadtlenku od pierwszorzędowego wodoronadtlenku, lecz przeciwnie, przez przyśpieszenie utleniania rodnika metylowego, w celu przeprowadzenia go poprzez grupę wodoronadtlenku w grupę karboksylową.

Sposobem według wynalazku trzeciorzędowe wodoronadtlenki o ogólnym wzorze 1, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się przez utlenianie za pomocą tlenu drugorzędowych alkilotoluenów o ogólnym wzorze 2, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie. Cechą tego sposobu jest to, że na związek o wzorze 2 działa się tlenem w temperaturze 50—150°C, korzystnie w temperaturze 75—125°C, w środowisku wodnym, w obecności węglanu lub wodorowęglanu sodowego lub potasowego albo ich mieszaniny stosując na 1 mol drugorzędowego alkilotolenu o wzorze 2, co najmniej 0,12 równoważnika atomowego sodu i/lub potasu. Zamiast części węglanu lub wodorowęglanu sodu lub potasu można stosować sól sodową lub potasową kwasu benzenokarboksylowego o ogólnym wzorze 3, w którym R" oznacza atom wodoru, grupę karboksylową lub rodnik metylowy albo drugorzędowy rodnik alkilowy o ogólnym wzorze 4, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie, albo rodnik alkilokarbonylowy, hydroksyalkilowy lub alkenylowy, wyprowadzany z tego drugorzędowego rodnika alkilowego, a n oznacza liczbę 1, 2 lub 3. Stwierdzono, że sól tę można stosować w takiej ilości, aby zawarty w niej sól lub potas zastąpił do 90% sodu lub potasu zawartego w węglanie lub wodorowęglanie sodowym lub potasowym.

Podczas reakcji w mieszaninie reakcyjnej występują 2 fazy, mianowicie faza olejista i faza organiczna. Reakcję prowadzi się do otrzymania w olejistej warstwie 15—25% wagowych wodoronadtlenku o ogólnym wzorze 1, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie. Równocześnie w warstwie wodnej gromadzi się drugorzędowy kwas alkilobenzoowy o ogólnym wzorze 5, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie. Prowadzenie procesu utleniania przy zawartości trzeciorzędowego wodoronadtlenku w fazie olejistej wynoszącej więcej niż 25% wagowych nie jest korzystne, gdyż ze wzrostem tego stężenia wzrasta również ilość produktów ubocznych, takich jak keton metylotolilowy, keton etylotolilowy, tolilodwumetylokarbinol, tolilometylotolilokarbinol, 1,1-metylotoliloetylen lub 1,1-etylotoliloetylen.

W sposobie według wynalazku stosuje się taką ilość wody, aby wagowy stosunek ilości wody do ilości drugorzędowego alkilotolenu o wzorze 2 wynosił 1:10 do 10:1, a korzystnie 1:3 do 3:1. Jako źródło tlenu stosuje się gazowy tlen lub powietrze. Zapotrzebowanie tlenu zależy od zawartości wodoronadtlenku w produktach utleniania. Reakcję prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym lub wyższym od atmosferycznego, np. do 30 atm. Reakcja

trwa 5—70 godzin, przeważnie 10—30 godzin, przy czym ze wzrostem ciśnienia zwiększa się prędkość reakcji.

Jako węglan lub wodorowęglan sodowy lub potasowy stosuje się bezwodny węglan sodowy, wodorowęglan sodowy, węglan lub wodorowęglan potasu, węglan sodowopotasowy lub mieszaniny tych soli. Jak wyżej wspomniano, na 1 mol związku o wzorze 2 stosuje się co najmniej 0,12 równoważnika atomowego sodu lub potasu w postaci węglanu. Stosunek ten może być wyższy, ale biorąc pod uwagę rozpuszczalność tych soli w wodzie korzystnie wynosi on 0,12—0,60. Zamiast węglanu lub wodorowęglanu sodowego lub potasowego nie można stosować wodorotlenku sodowego lub potasowego, gdyż wprowadzie proces utleniania przebiega w takim przypadku szybko, ale kontrola przebiegu procesu jest utrudniona i powstają niepożądane produkty uboczne. Można natomiast, jak wyżej wspomniano, do 90% sodu lub potasu zawartego w węglanie lub wodorowęglanie zastąpić równoważną ilością sodu lub potasu zawartego w soli sodowej lub potasowej kwasu benzenokarboksylowego o ogólnym wzorze 3, w którym R" i n mają wyżej podane znaczenie. Można w tym celu stosować sole sodowe lub potasowe kwasów takich jak kwas benzoowy, ftalowy, izoftalowy, tereftalowy, trójmelitowy, hemimelitowy i piromelitowy. Nie nadają się do tego celu, oczywiście, aromatyczne kwasy karboksylowe zawierające grupy wodorotlenowe lub aminowe. Szczególnie korzystnie stosuje się sole kwasów karboksylowych będących pochodnymi toluenu podstawionego takimi drugorzędowymi rodnikami alkilowymi, jakimi są podstawione związki wyjściowe o wzorze 2. Jako związki o wzorze 2 korzystnie stosuje się np. izopropylotolueny, drugorzędowe butylotolueny i drugorzędowe pentylotolueny, a najkorzystniej izopropylotoluen oraz jego izomery meta i para.

Ponieważ proces prowadzi się w fazie niejednorodnej przeto korzystnie jest stosować dodatek emulgatora np. takiego jak kwas palmitynowy lub stearynowy. Reakcja przebiega bez katalizatora, ale przebieg jej można przyśpieszyć stosując dodatek katalizatora, takiego jak kompleksowa sól aminokobaltowa, ftalocyjanian miedziowy lub dwusiarczek molibdenu. Proces można prowadzić systemem ciągłym lub periodycznym.

Przy prowadzeniu procesu sposobem pierodycznym, związek wyjściowy o wzorze 2 i wodny roztwór węglanu lub wodorowęglanu zawierający określoną ilość sodu lub potasu poddaje się reakcji utleniania, po czym mieszaninę pozostawia się do odstania i odprowadza warstwę olejastą, zawierającą żądany produkt o wzorze 1. Warstwę wodną wykorzystuje się do reakcji z świeżą porcją związku o wzorze 2 wielokrotnie, aż około 90% sodu lub potasu zawartego w dodanym pierwotnie roztworze wodnym przekształci się w sól sodową lub potasową kwasu benzenokarboksylowego, podstawionego drugorzędowymi rodnikami alkilowymi.

Przy prowadzeniu procesu sposobem ciągłym, do reaktora wprowadza się określone ilości związku o wzorze 2 i wodnego roztworu węglanu lub wodorowęglanu sodu lub potasu, odprowadza mieszaninę

poreakcyjną, rozdziela ją na warstwy i część warstwy wodnej zwraca do reaktora.

Otrzymane sposobem według wynalazku trzeciorzędowe wodoronadtlenki o wzorze 1 stanowią dogodne źródło krezoli i ketonów, zaś uzyskiwane w fazie wodnej jako uboczne produkty w postaci kwasu benzoesowego podstawionego drugorzędowym rodnikiem alkilowym mogą być korzystnie utleniane do kwasów benzenodwukarboksylowych.

Sposób według wynalazku jest dokładniej wyjaśniony w następujących przykładach. Części i procenty podane w tych przykładach, o ile nie zaznaczono inaczej, oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. W autoklawie zaopatrzonej w mieszałkę, przewód doprowadzający powietrze, przewód odlotowy, termometr i chłodnicę, miesza się 100 części cymenu, 9 części kalcynowanego węglanu sodu, 250 części wody i 0,2 części kwasu palmitynowego, po czym w temperaturze 100°C, pod ciśnieniem 15 atm wprowadza do autoklawu w ciągu 10 godzin powietrze. Po zakończeniu reakcji rozdziela się mieszaninę poreakcyjną, otrzymując 99 części warstwy oleistej i 265 części warstwy wodnej. Warstwa oleista zawiera 78 części nieprzereagowanego cymenu i 20,3 części, to jest 20,5% wodoronadtlenku izopropylotoluenu oraz 0,5 części metyloacetofenonu i tolilodwumetylokarbinolu. Oddzieloną warstwę wodną zakwasza się kwasem siarkowym i ekstrahuje toluenem, otrzymując 6,4 części kwasu izopropylbenzoesowego, z domieszką niewielkich ilości kwasu acetylobenzoesowego, toluilowego, izoftalowego i tereftalowego.

Przykład II. Do reaktora ciśnieniowego, zaopatrzonego w mieszałkę, przewód doprowadzający powietrze, przewód odlotowy, termometr i chłodnicę wprowadza się w ciągu 1 godziny 100 części cymenu, 0,1 części kwasu stearynowego, 12 części węglanu potasu i 100 części wody i w temperaturze 95°C, pod ciśnieniem 20 atm. doprowadza powietrze. Produkt reakcji odprowadza się w ilości 296 części/godzinę, utrzymując średni czas przebywania mieszaniny w reaktorze około 11 godzin. W ciągu 1 godziny odprowadza się 100 części warstwy oleistej i 196 części warstwy wodnej. Z warstwy wodnej oddziela się 39,2 części, do pozostałości dodaje 2,4 części węglanu potasu i 30 części wody i w ilości 195,2 części/godzinę, wraz z 100 częściami świeżego cymenu zwraca do reaktora. W 100 częściach warstwy oleistej otrzymuje się 20,4 części wodoronadtlenku izopropylotoluenu i 79 części nieprzereagowanego cymenu. W oddzielanych w ciągu 1 godziny 39,2 częściach warstwy wodnej otrzymuje się 4,5 części kwasów kuminowych.

Otrzymany wodoronadtlenek rozkłada się za pomocą kwasu siarkowego, otrzymując 12,6 części krezolu i 6,7 części acetonu. Wydajność procesu w przeliczeniu na cymen wynosi więc ponad 90% wydajności teoretycznej.

Przykład III. W autoklawie opisanym w przykładzie I, miesza się 100 części II-rzęd. butyloetyleny, 300 części wody, 7,5 części kalcynowa-

nego węglanu sodowego i 0,2 części kwasu palmitynowego i w temperaturze 110°C, pod ciśnieniem 20 atm wprowadza się do autoklawu w ciągu 18 godzin powietrze. Otrzymaną mieszaninę rozdziela się, otrzymując 99 części warstwy oleistej i 310 części warstwy wodnej. Warstwa oleista zawiera 82 części nieprzereagowanego II-rzęd. butylotoluenu i 16,8 części wodoronadtlenku II-rzęd. butylotoluenu, zaś warstwa wodna zawiera 4,1 części kwasu II-rzęd. butylobenzoesowego. Po rozłożeniu wodoronadtlenku kwasem siarkowym otrzymuje się 9,8 części krezolu i 6,4 części metyloacetonu. Wydajność procesu wytwarzania wodoronadtlenku w przeliczeniu na II-rzęd. butyloetylen wynosi 97% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania trzeciorzędowych wodoronadtlenków o ogólnym wzorze 1, w którym R i R' są jednakowe lub różne i oznaczają niższe pierwszorzędowe rodniki alkilowe, przez utlenianie za pomocą tlenku drugorzędowych alkilotoluenów o ogólnym wzorze 2, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie, **znamienny tym**, że na drugorzędowy alkilotoluen działa się tlenem w temperaturze 50—150°C w środowisku wodnym, w obecności węglanu lub wodorowęglanu sodowego lub potasowego albo ich mieszaniny, stosując co najmniej 0,12 równoważnika atomowego sodu i /lub potasu na 1 mol drugorzędowego alkilotoluenu, albo w obecności mieszaniny soli sodu lub potasu, otrzymanej przez zastąpienie do 90% sodu lub potasu w wymienionym węglanie lub wodorowęglanie przez sól lub potas w postaci soli z podstawionym kwasem benzenokarboksylowym o ogólnym wzorze 3, w którym R" oznacza atom wodoru, grupę karboksylową lub rodnik metylowy, albo drugorzędowy rodnik alkilowy o wzorze 4, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie, albo rodnik alkilokarbonylowy, hydroksyalkilowy lub alkenylowy wyprowadzony z wspomnianego wyżej drugorzędowego rodnika alkilowego, a n oznacza liczbę 1, 2 lub 3 i reakcję prowadzi się aż do otrzymania w oleistej warstwie 15—25% wagowych wodoronadtlenku o ogólnym wzorze 1, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie, przy czym w warstwie wodnej mieszaniny poreakcyjnej otrzymuje się drugorzędowy kwas alkilobenzenowy o ogólnym wzorze 5, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze 2, w którym R oznacza rodnik metylowy, a R' oznacza rodnik metylo-
wy lub etylowy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na 1 mol drugorzędowego alkilotoluenu stosuje się 0,12—0,60 równoważnika atomowego sodu lub potasu.

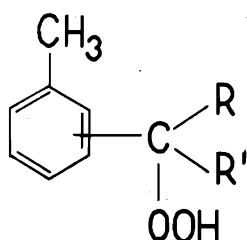
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodę stosuje się w takiej ilości, że jej wagowy stosunek do ilości drugorzędowego alkilotoluenu wynosi 1:10 do 10:1.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

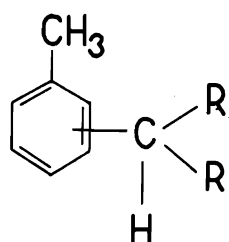
reakcję prowadzi się w obecności kwasu palmitynowego lub stearynowego jako emulgatora.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że warstwę wodną stosuje się ponownie w procesie aż do chwili, gdy do 90% węglanu lub wodorowęglanu sodu lub potasu albo ich mieszaniny, pierwotnie wprowadzonych do reakcji w ilości co najmniej 0,12 równoważnika atomowego na 1 mol drugorzędowego alkilotoluenu, ulegnie przekształceniu w sól sodową lub potasową kwasu alkilbenzenokarboksylowego.

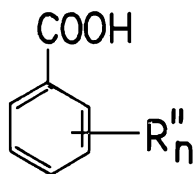
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że część warstwy wodnej, zawierającej węglan lub wodorowęglan sodu albo potasu i sól sodową lub potasową kwasu benzenokarboksylowego, odprowadza się, dodaje do pozostałości roztwór wodny węglanu lub wodorowęglanu sodu lub potasu, zawierający sód lub potas w ilości równoważnej ilości odprowadzonej, po czym mieszaninę ponownie poddaje się procesowi utleniania.



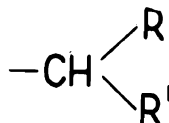
Wzór 1



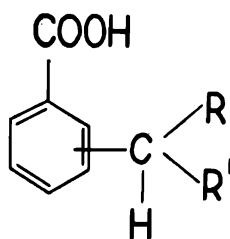
Wzór 2



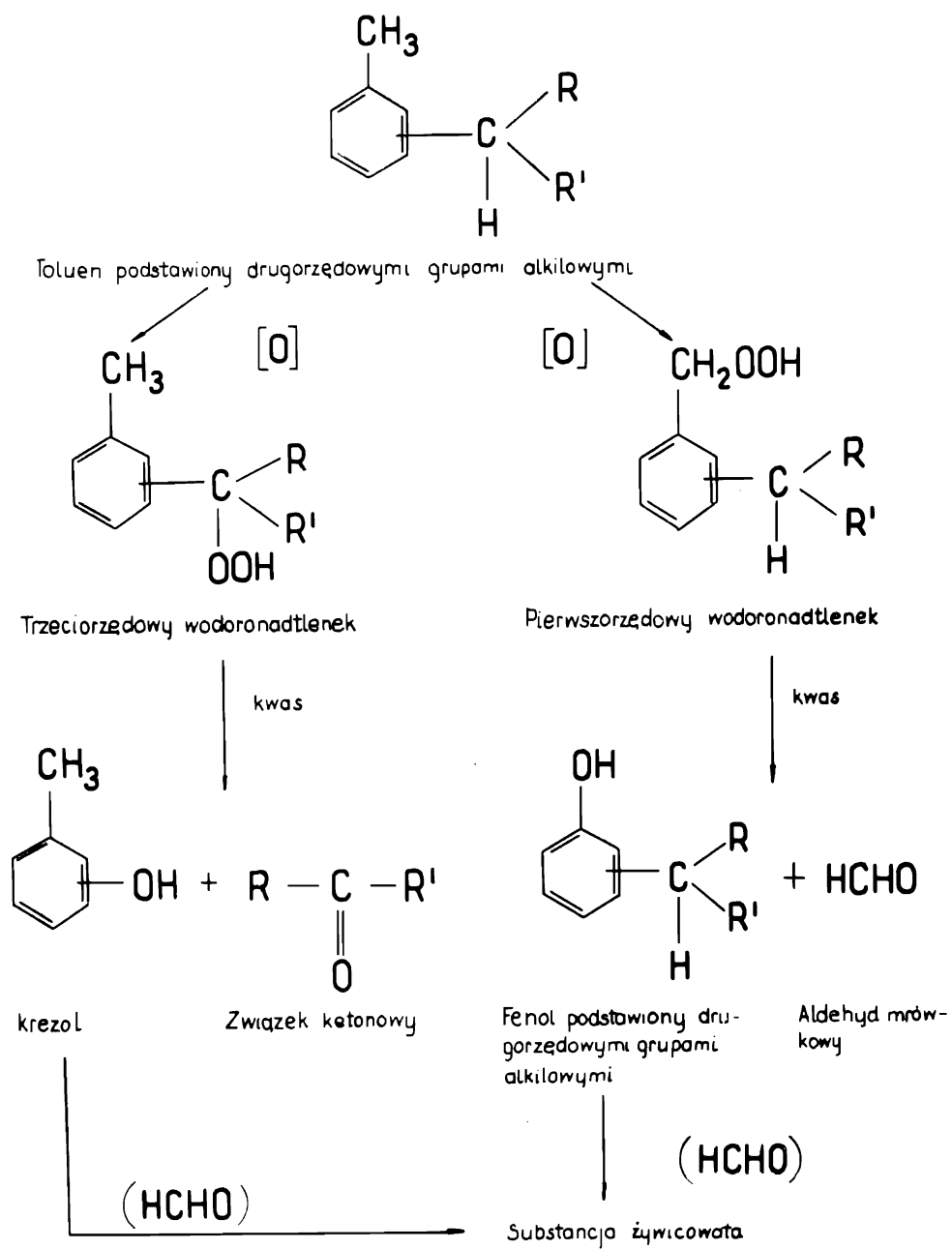
Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5



Schemat