



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

224008
(11) (B1)

(22) Prihlášené 05 03 81
(21) (PV 1569-81)

(40) Zverejnené 25 02 83

(45) Vydané 15 04 86

(51) Int. Cl.³
C 07 C 69/16
C 07 C 31/20

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Spôsob oxidácie lineárnych, rozvetvených a cyklických alkénov s počtom 5 až 15 atómov uhlíka na glykolacetáty

1

Vynález sa týka spôsobu oxidácie lineárnych, rozvetvených a cyklických alkénov s počtom 5 až 15 atómov uhlíka na glykolacetáty.

Alkenické uhlovodíky je možné oxidovať na glykoly, respektíve glykolacetáty za rôznych podmienok.

Glykoly možno získať oxidáciou vzduchu v prítomnosti vody. (ZSSR pat. 458231). Podobne je možné získať glykoly oxidáciou nižších alkénov s počtom 4 až 12 uhlíkov vo vodnom prostredí za katalytického účinku bromidov medi, alebo železa. (NSR patent 2 607 039).

Etylén je možné oxyesterifikovať na mono a diacetáty, v prítomnosti Pd katalyzátora, ktoré ľahko hydrolyzujú na glykol. (Mateides A. Katalytická oxidácia alkénov na glykolové estery, Kandidátska dizertačná práca, Nováky 1979). Alkény v prítomnosti Ti^{III} iónov a halogenidov vo vodnom roztoku dávajú príslušné halogénhydriny, ktoré je možné hydrolyzovať pri 140 — 180 °C na glykoly (Jap. pat. 7 449 910). Oxidáciou alkénov molekulovým kyslíkom, za prítomnosti karboxylovej kyseliny a esteru kyseliny o-titaničitej s nízkomolekulovým alkoholom vznikajú estery vicinálnych glykolov (NSR pat. 2 636 670).

Vznik glykol-mono a di-acetátov, respek-

2

tíve glykolov je popisovaný aj v ďalších prácach a to za použitia N,N-dimethylformamidu za použitia tálitých solí (US. pat. 2 530 923), za prítomnosti acetátov Ce^{III} a Ce^{IV} (US. pat. 3 542 857 alebo za prítomnosti octanu Mn^{II} a jodidu draselného (NSR pat. 1 931 563).

Podľa vynálezu je popísaný spôsob oxidácie lineárnych, rozvetvených a cyklických alkénov s počtom 5 až 15 atómov uhlíka na glykolacetáty elementárnych kyslíkom, prípadne vzduchom, za tlaku minimálne 0,4 MPa pri teplotách 120 až 180 °C za katalýzy octanmi kovov prechodného mocenstva ako je meď, železo alebo mangán v kombinácii s alkalickými halogenidmi, ktorého podstatou je, že ako katalyzátor sa použije octan olova, niklu alebo kobaltu v kombinácii s alkalickými chloridmi, ako je napríklad chlorid draselný, a to v pomere hmotnosti 1:2 až 1:10, s výhodou 1:2, v prostredí kyseliny octovej, prípadne v zmesi kyseliny octovej a acetanhydridu za molárneho pomeru kyseliny octovej ku alkénu 5:1 až 50:1 s výhodou 10:1.

V reakčnej zmesi sa nachádza zmes mono- a diacetátov, ďalej nezreagovaný alkén a malé množstvo neidentifikovaných produktov.

Predmet vynálezu je demonštrovaný na nasledujúcich príkladoch.

Príklad 1

Oxidácia sa uskutočňovala v sklenenom reaktore tvaru ležatej ampulky s vertikálnym vyústením, opatreným tlakovým uzáverom, cez ktorý prechádzala oceľová kapilára o vnútornom priemere cca 1 mm², zhotovená z nehrdzavejúcej oceli, ktorou sa privádzal kyslík, respektíve vzduch o konštantnom tlaku cez redukčný ventil z bomby. Sklenené ampulky boli uložené v hliníkovom bloku, vyhrievanom na zvolenú teplotu a umiestnené v trepacom autokláve, dovoľujúcom pozdĺžne premiešavanie vzoriek s frekvenciou od 0–500 kmitov za minútu.

Do ampuliek reaktora, popísaného v predchádzajúcej časti sa predložilo 2,75 · 10⁻³ mólu octanu manganatého, 6,7 · 10⁻³ mólu jodidu draselného, 5,7 · 10⁻² mólu kyseliny octovej a 8 · 10⁻³ mólu 1-hepténu. Teplota sa udržiavala pri 150 °C, tlak kyslíka bol 0,8 MPa. Po reakčnom čase 5 hodín bola konverzia 1-hepténu 33 % hmot. so selektivitou na glykol mono- a diacetáty 84,2 % hmotových.

Príklad 2

Do ampuliek reaktora, opísaného v príklade 1 sa predložilo 8 · 10⁻³ 1-hepténu, 5,7 · 10⁻² mólu kyseliny octovej, 2,75 · 10⁻³ mólu octanu manganatého a 6,7 · 10⁻³ jodidu draselného a reakčná zmes sa oxidovala elementárnym kyslíkom pri teplote 120 °C a konštantnom tlaku O₂ 0,8 MPa. Po reakčnom čase 5 hod. bola konverzia 1-hepténu na zmes prevažne glykolmono- a diacetátov 17,6 % hmot.

Príklad 3

Do ampuliek, ako v príklade 1 sa predložila reakčná zmes o zložení popísanom v príklade 1 a 2 a oxidovala sa elementárnym kyslíkom za konštantného tlaku 0,8 MPa pri teplote 180 °C. Po reakčnom čase 2 hod. bola konverzia 1-hepténu na zmes prevažne glykolmono- a diacetátov 19,8 % hmot.

Príklad 4

Za podmienok, ako v príklade 1, sa uskutočnila oxidácia 8 · 10⁻³ mólu 1-hepténu v 5,7 · 10⁻² móle kyseliny octovej za prítomnosti 2,75 · 10⁻³ octanu kobaltnatého a 6,7 · 10⁻³ jodidu draselného. Konverzia 1-hepténu na zmes prevažne glykol mono- a diacetátov bola 25,1 % hmot.

Príklad 5

Za podmienok ako v príklade 1 sa uskutočňovala oxidácia 8 · 10⁻³ 1-okténu v 5,7 · 10⁻³ móle kyseliny octovej, za prítomnosti 2,75 · 10⁻³ mólu octanu železitého FeOH(CH₃COO)₃ a 6,7 · 10⁻³ mólu jodidu. Konverzia 1-okténu na zmes prevažne glykolmono- a diacetátov bola 26,1 % hmot.

Príklad 6

Za podmienok ako v príklade 1 sa uskutočňovala oxidácia 8 · 10⁻³ mólu 1-okténu v 5,7 · 10⁻³ móla kyseliny octovej, za prítomnosti 2,75 · 10⁻³ mólu octanu nikelnatého a 6,7 · 10⁻³ mólu jodidu draselného. Konverzia 1-okténu na zmes prevažne glykolmono- a diacetátov bola 15,1 % hmot.

Príklad 7

Za podmienok ako v príklade 1 sa uskutočňovala oxidácia 8 · 10⁻³ mólu 1-hepténu v 5,7 · 10⁻² móla kyseliny octovej, za prítomnosti 2,75 · 10⁻³ mólu octanu olovnatého a 6,7 · 10⁻³ mólu jodidu draselného. Konverzia 1-hepténu bola 8,8 % hmot.

Príklad 8

Za podmienok ako v príklade 1 sa uskutočňovala oxidácia 8 · 10⁻³ mólu 1-hepténu v 5,7 · 10⁻² móla kyseliny octovej, za prítomnosti 2,75 · 10⁻³ móla octanu meďnatého a 6,7 · 10⁻³ mólu jodidu draselného. Konverzia bola 7,5 % hmot.

Príklad 9

Za podmienok ako v príklade 1 sa uskutočňovala oxidácia 8 · 10⁻³ 1-hepténu v 5,7 · 10⁻² móla kyseliny octovej, za prítomnosti 2,75 · 10⁻³ mólu octanu manganatého a 6,7 · 10⁻³ mólu bromidu draselného. Konverzia 1-hepténu bola 24,8 % hmot.

Príklad 10

Za podmienok ako v príklade 1 sa uskutočňovala oxidácia 8 · 10⁻³ 1-hepténu v 5,7 · 10⁻² móle kyseliny octovej, za prítomnosti 2,75 · 10⁻³ mólu octanu manganatého a 6,7 · 10⁻³ mólu KCl. Konverzia 1-hepténu bola 10,3 % hmot.

Príklad 11

Za podmienok ako v príklade 1 sa uskutočňovala oxidácia 2,4,4-trimetyl-1-penténu v 5,7 · 10⁻² móle kyseliny octovej, za prítomnosti 2,75 · 10⁻³ mólu octanu manganatého a 6,7 · 10⁻³ mólu jodidu draselného. Konverzia 2,4,4-trimetyl-1-penténu na zmes prevažne glykolmono- a diacetátov bola 20,7 % hmot.

Príklad 12

Za podmienok ako v príklade 1, s tým rozdielom, že reakčný čas bol 1,5 hodiny, sa uskutočňovala oxidácia 8 · 10⁻³ mólu cyklohexénu v 5,7 · 10⁻² móle kyseliny octovej, za prítomnosti 2,75 · 10⁻³ mólu octanu manganatého a 6,7 · 10⁻³ mólu jodidu draselného. Konverzia cyklohexénu na zmes prevažne glykolmono- a diacetátov bola 15,2 % hmot.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob oxidácie lineárnych, rozvetvených a cyklických alkénov s počtom 5 až 15 atómov uhlíka na glykolacetáty elementárnym kyslíkom, prípadne vzduchom, za tlaku alespoň 0,4 MPa pri teplotách 120 až 180 °C, za katalýzy octanmi kovov prechodného mocnstva ako je meď, železo alebo mangán v kombinácii s alkalickými halogenidmi, vyznačený tým, že ako katalyzátor sa použije

octan olova, niklu alebo kobaltu v kombinácii s alkalickými chloridmi, ako je napríklad chlorid draselný, a to v pomere hmotnosti 1:2 až 1:10, s výhodou 1:2, v prostredí kyseliny octovej, prípadne v zmesi kyseliny octovej a acetanhydridu, za molárneho pomeru kyseliny octovej ku alkénu 5:1 až 50:1, s výhodou 10:1.