



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196648

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 19 11 76

(21) (PV 7474-76)

(40) Zverejnené 31 07 79

(45) Vydané 15 11 81

(51) Int. Cl.³

C 07 C 179/02

Autor vynálezu
[75]

HRONEC Milan ing. CSc. a VESELÝ Václav prof. ing. DrSc., Bratislava

[54] Spôsob prípravy hydroperoxidov

1

Vynález sa týka spôsobu prípravy hydroperoxidov katalyzovanou oxidáciou alkylaromatických, resp. cykloalkylaromatických uhľovodíkov s molekulovým kyslíkom v kvapalnej fáze.

Organické hydroperoxidy sa pripravujú prevažne priamymi oxidáciami uhľovodíkov s kyslíkom alebo vzduchom. Reakcia sa uskutočňuje v kvapalnej fáze a prebieha radikálovým mechanizmom. Aby sa zvýšili rýchlosti oxidácie, pridávajú sa k východiskovým uhľovodíkom látky, ktoré iniciujú radikálovú reakciu. Najčastejšie sú to termicky nestabilné organické zlúčeniny, ako azozlúčeniny, peroxidy, hydroperoxidy. Ich počiatočné koncentrácie bývajú do 5 %. Vyššie koncentrácie iniciátora sa nepoužívajú, pretože rýchlosti už bývajú dost vysoké a tiež sa znižuje selektivita reakcie. Konverzia uhľovodíka sa obmedzuje, pričom oxidácia sa prerušuje, keď obsah hydroperoxidu v zmesi dosiahne 20 až 35 %. Pri vyšších koncentráciách peroxidu dochádza pri reakčných podmienkach k indukovanému radikálovému rozpadu hydroperoxidu, ktorý napríklad v prípade kuménhydroperoxidu vedie k metanolu, acetofenónu, dimetylfenylkarbinolu a metylstyrenu. Narastanie koncentrácie bočných produktov spôsobuje znižovanie selektivity reakcie. Pri výrobe sa dbá, aby sa nikde nepre-

2

hrial hydroperoxid, čo by malo za následok explóziu. Preto sa oxiduje v protiprúdnom etážovom vertikálnom alebo horizontálnom reaktore vo vnútri dokonale chladenom.

Tieto nedostatky v podstatnej miere odstraňuje spôsob prípravy hydroperoxidov oxidáciou alkylaromatických alebo cykloalkylaromatických uhľovodíkov s molekulovým kyslíkom v kvapalnej fáze, ktorého podstata spočíva v tom, že ako katalyzátory sa používajú neprechodné alebo prechodné kovy prípadne lantanidy vo forme polynukleárných komplexov, fyzikálne alebo chemicky viazané na organické alebo anorganické nosiče.

Účinok katalyzátorov možno zvýšiť prítomnosťou malých koncentrácií termicky málo stálych látok, ako sú azozlúčeniny, peroxidy, hydroperoxidy vo východiskovom uhľovodíku. Neznižuje sa tým celková selektivita procesu, ale oxidačné rýchlosti podstatne narastajú. Oxidácia uhľovodíkov sa uskutočňuje v dobre chladených reaktoroch s intenzívnym stykom oxidačného plynu a kvapaliny. Teploty oxidácie sú závislé od oxidujúceho sa uhľovodíka. Ako oxidačné činidlo je možno použiť kyslík alebo vzduch. Na neutralizáciu kyslých vedľajších produktov, ktoré katalyzujú heterolyticky rozpad peroxidov na fenol je možné použiť zásadi-

tých látok, ktoré ich neutralizujú. Výber alkylaromatických alebo cykloalkylaromatických uhľovodíkov prakticky nie je obmedzený. Podstatou je, aby alkylaromatický uhľovodík obsahoval na jadre aspoň jeden uhľovodíkový reťazec v ktorom je vodíkový atóm viazaný na terciárny uhlíkatý atóm. V prípade cykloalkylaromatických uhľovodíkov, kde dochádza k oxidácii cyklianického kruhu, je táto podmienka spravidla splnená.

Príklad 1

Sklenený reaktor objemu 150 ml s intenzívnym premiešavaním kvapaliny sa naplní kuménom, ktorý obsahuje 0,1 % hm. kuménhydroperoxidu ako iniciátora. Zmes sa oxiduje pri teplote 110 °C s kyslíkom. Po 475-tich minútach sa reakcia preruší a oxidačná zmes sa analyzuje. Analýzou sa zistilo, že obsahuje 27,1 % hmotnostných kuménhydroperoxidu, 2,25 % hmotnostných kumylalkoholu a stopy acetofenónu. Selektivita reakcie bola 92,4 %.

Príklad 2

Postup rovnaký ako v príklade 1, ale oxidačná zmes obsahovala komplexný katalyzátor obsahujúci 0,95 % železa a 0,15 % medi, a to v koncentrácii 0,23 % hmotnostných. Po 400 minútach oxidácie vzniklo 29,3 % hmotnostných kuménhydroperoxidu a 1,67 % hmotnostných kumylalkoholu. Selektivita reakcie bola 94,6 %.

Príklad 3

Podmienky ako v príklade 2, ale ako katalyzátor sa použil komplex olova v koncentrácii 0,27 % hmotnostných. Selektivita reakcie bola 92,3 %.

Príklad 4

Za intenzívneho miešania sa oxidoval

cyklohexylbenzén pri teplote 115 °C kyslíkom. Na iniciáciu reakcie sa na začiatku pridal kuménhydroperoxid v množstve, aby jeho koncentrácia v zmesi bola 0,3 % hmotnostných. Po 370-tich minútach oxidácie vznikol cyklohexylbenzénhydroperoxid v množstve 2,8 % hmotnostných.

Príklad 5

Podmienky ako v príklade 4, ale ako katalyzátor sa pridal komplex antimónu v množstve 0,25 % hmotnostných. Po 560-tich minútach oxidácie vznikol cyklohexylbenzénhydroperoxid v množstve 10,1 % hmotnostných.

Výhody spôsobu prípravy hydroperoxidov katalyzovanou oxidáciou alkylaromatických alebo cykloalkylaromatických uhľovodíkov s molekulovým kyslíkom v kvapalnej fáze, spočívajú okrem iného v tom, že katalyzátory, používané v spôsobe podľa vynálezu, sú chemicky stabilné, ľahko skladovateľné a nehorľavé látky. Roztoky peroxidov a hydroperoxidov v inertných organických rozpúšťadlách v koncentrácii do 50 % hmotnostných nerozkladajú ani pri teplotách nad 100 °C. Katalyzujú oxidáciu uhľovodíkov na zodpovedajúce hydroperoxidy, pričom zvyšujú tak reakčné rýchlosti, ako aj selektivitu reakcie. Tým, že ide o heterogénne formy katalyzátora pri ich používaní je výhoda v tom, že z veľkej časti zotrúvajú v oxidačnom reaktore aj po vypustení oxidačnej zmesi, čiže v jednotlivých oxidačných cykloch sa používa len také množstvo čerstvého katalyzátora, ktorým sa dopĺňajú straty z predchádzajúcich cyklov.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob prípravy hydroperoxidov oxidáciou alkylaromatických alebo cykloalkylaromatických uhľovodíkov s molekulovým kyslíkom v kvapalnej fáze, vyznačujúci sa tým, že ako katalyzátory sa používajú neprechodné alebo prechodné kovy, prípadne lantanidy vo forme polynukleárných komplexov, fyzikálne alebo chemicky viazané na organické alebo anorganické nosiče.
2. Spôsob prípravy hydroperoxidov podľa 1, vyznačujúci sa tým, že oxidačná reakcia sa iniciuje termicky málo stálymi zlúčeninami ako sú azozlúčeniny, peroxidy, hydroperoxidy.