



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

198 936

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 13 10 78

(21) PV 6662 - 78

(51) Int. Cl. C 07 C 179/12

(40) Zverejnené

17 09 79

(45) Vydané

01 8 82

(75)
Autor vynálezu

F A N Č O V I Ć Karol ing.CSc., Š T O L C Peter ing.,
R A T T A Y Vladimír ing.,
H R U Š O V S K Ý Mikuláš prof.dr.ing.DrSc.,
C V E N G R O Š O V Á Zuzana ing.CSc., a
M R Á Z O V Á Margita ing., B R A T I S L A V A

(54)

Spôsob prípravy roztokov bezvodéj kyseliny peroxyoctovej

1

Predmetom vynálezu je spôsob prípravy roztokov bezvodéj kyseliny peroxyoctovej v prostredí voči kyseline peroxyoctovej inertného rozpúšťadla postupom rešpektujúcim zvýšené nároky na bezpečnosť pri práci.

Kyselina peroxyoctová sa používa v laboratórnom meradle, ako aj v priemyselnej praxi ako selektívne oxidačné činidlo. Oxiduje alkény na alkénoxidy, terciárne amíny na aminoxidy, sulfidy na sulfoxidy. V podstate sú k dispozícii dva druhy kyseliny peroxyoctovej. Prvý druh vzniká oxidáciou acetaldehydu kyslíkom za prítomnosti zlúčenín kovov s prechodným mocenstvom v prostredí inertného rozpúšťadla. Druhý druh vzniká reakciou koncentrovaného vodného roztoku peroxidu vodíka a kyseliny octovej za katalýzy kyseliny sírovej, pričom vzniká rovnovážna zmes obsahujúca kyselinu peroxyoctovú, peroxid vodíka, kyselinu octovú, vodu a kyselinu sírovú. Obidva typy kyseliny peroxyoctovej podliehajú rozkladu svojich peroxidických zložiek v dôsledku prítomnosti aj stopových množstiev iónov ťažkých kovov a zvýšenej teploty. Tieto nepriaznivé vplyvy možno eliminovať pridaním potrebného množstva stabilizátora viažuceho ióny ťažkých kovov do chelátovej zlúčeniny alebo skladovaním pri nižších teplotách. Pri použití ako oxidačného činidla sa volia reakčné podmienky tak, aby neúčinný rozklad peroxidických látok bol minimálny, najčastejšie znížením reakčnej teploty aj na úkor predĺženia reakčného času. Voda prítomná v kyseline peroxyoctovej umožňuje nežiaduce vedľajšie a následné reakcie žiadaného produktu, čím sa jeho výťažok

198 936

znižuje. Koncentrované roztoky kyseliny peroxyoctovej majú náchylnosť k explózií, ktorej riziko narastá prítomnosťou nečistôt, najmä iónov ťažkých kovov, látok organického a anorganického povodu podliehajúcich ľahko oxidácii a hlavne zvýšenou teplotou nad 50 °C. Predestilovanie kyseliny peroxyoctovej je podmienené značným rizikom jej explózie, či už zakoncentrovaním nečistôt vo varáku alebo jej vysokou koncentráciou v predložke. Kyselina peroxyoctová tvorí s veľkou väčšinou organických látok zložené azeotropické zmesi, aj za zníženého tlaku, čo sťažuje jej izoláciu. Z praktických dôvodov sa dáva prednosť použitiu kyseliny peroxyoctovej o koncentrácii maximálne 40 % hmot. v inertnom rozpúšťadle s odolnosťou voči jej oxidačným účinkom.

Podľa tohto vynálezu sa pripravujú roztoky bezvodéj kyseliny peroxyoctovej a kyseliny octovej, peroxidu vodíka a kyseliny sírovej ako katalyzátora, za prítomnosti vody a spravidla stabilizátora tak, že reakčná zmes sa postupne v priebehu 10 až 60 minút vnáša do vriaceho dichlórmetánu a vznikajúca azeotropická zmes dichlórmetánu s vodou po oddestilovaní sa ochladzuje na teplotu miestnosti pričom sa s výhodou v destiláte oddelený dichlórmetán recirkuluje a k roztoku kyseliny peroxyoctovej v dichlórmetáne a kyseline octovej sa po oddelení vody pridá anhydrid kyseliny octovej a octan sodný v množstvách zodpovedajúcich zvyškovej vlhkosti a obsahu kyseliny sírovej v roztoku kyseliny peroxyoctovej v dichlórmetáne a kyseline octovej a z roztoku sa oddestilovaním zodpovedajúcej časti dichlórmetánu pripraví zahustený, bezvodý roztok kyseliny peroxyoctovej v dichlórmetáne a kyseline octovej.

Postup podľa vynálezu vo zvýšenej miere využíva východiskové suroviny ich vyššou konverziou, pričom postupným privádzaním peroxidických látok dochádza k oxidácii prítomných nečistôt ešte pri ich nízkej koncentrácii, čím v podstatnej miere zlepšuje bezpečnosť práce a prakticky úplným odstránením vody sa zlepšujú ako aplikačné vlastnosti, tak aj skladovateľnosť.

Pri postupe podľa vynálezu vychádza sa z vodného roztoku peroxidu vodíka o koncentrácii 30 až 90 % hmot., ktorý reaguje s kyselinou octovou alebo acetanhydridom za prítomnosti kyseliny sírovej v množstve okolo 1 % hmot., počítané na hmotnosť reakčnej zmesi, s výhodou pri teplote miestnosti. Je výhodné pridať 0,2 % hmot. stabilizátora, napríklad tetradipikolínanu draselného. Takto v reakčnej zmesi pripravená kyselina peroxyoctová sa postupne pridáva do varáka rektifikačnej kolóny do predloženého vriaceho dichlórmetánu. Voda obsiahnutá v reakčnej sústave oddestilováva ako azeotropická zmes s dichlórmetánom cez rektifikačnú kolónu, kondenzuje v chladiči a po oddelení sa odoberá, pričom dichlórmetán sa vracia cez rektifikačnú kolónu do varáka rektifikačnej kolóny. Odstraňovaním vody sa rovnovážna koncentrácia látok v reakčnej sústave porušuje, v prospech tvorby kyseliny peroxyoctovej na úkor reagujúceho peroxidu vodíka. Takýmto spôsobom je možné nielen odstrániť všetku vodu prítomnú v reakčnej sústave, ale aj umožniť doreagovanie peroxidu vodíka na kyselinu peroxyoctovú, pridať malé množstvo acetanhydridu na blokovanie stôp vody v reakčnej sústave, potažne odparenia prebytočného rozpúšťadla za atmosférického, potažne zníženého tlaku, dosiahnuť želanú koncentráciu kyseliny peroxyoctovej, tiež pridaním

potrebného množstva vhodnej látky, napríklad octanom sodným, blokovať prítomnú kyselinu sírovú.

Výhody postupu podľa vynálezu pozostávajú zo zvýšenej bezpečnosti prípravy bezvodkej kyseliny peroxyoctovej spočívajúcej v tom, že tepelne exponovaná časť procesu prípravy a zakoncentrovanie, prebieha len pri mierne zvýšenej teplote, kedy ešte nehrozí akútne nebezpečie nezvládnuteľného rozkladu peroxidických zlúčenín, prerastajúceho neraz do explózie, pričom je výhodou postupné pridávanie rovnovážnej zmesi kyseliny peroxyoctovej vylučujúcej jej spontánnu reakciu pri zahrievaní celého objemu s rozpúšťadlom. Prípadné organické nečistoty, ktoré by mohli vyvolať jej nekontrolovateľný rozklad, sa zoxiduujú prvými pridanými podielmi. Postupne narastajúce koncentrácia kyseliny peroxyoctovej v rozpúšťadle takto nedosiahne rizikovú koncentráciu. Pri zakoncentrovaní odparením rozpúšťadla, je možné podľa potreby kombinovať znižovanie teploty bezvodkej kyseliny peroxyoctovej a znižovanie tlaku v rektifikačnom systéme. Postupným zreagovaním peroxidu vodíka na kyselinu peroxyoctovú sa dostáva celý peroxidický potenciál sústavy do želateľnej podoby kyseliny peroxyoctovej. Prítomná kyselina sírová po zreagovaní peroxidu vodíka, ktorá je ďalej nežiadúcou prísadou, sa blokuje neutralizáciou. Stopy prítomnej vody sú blokované prídavkom acetanhydridu, ktorý zreaguje aj s prípadnou vlhkosťou prenikajúcou do systému z ovzdušia. Takto pripravené roztoky bezvodkej kyseliny peroxyoctovej sú obzvlášť stabilné, straty peroxidického kyslíka v procese prípravy sú nevýznamné, vhodné najmä na epoxidáciu látok obsahujúcich dvojnú väzbu s cieľom pripraviť príslušné epoxidické deriváty, lebo poskytujú menej produktov vedľajších a následných reakcií, ako vodné roztoky kyseliny peroxyoctovej. Zlepši sa aj miešateľnosť s organickými látkami, kde v prípade prítomnosti vody dochádza počas epoxidačných reakcií k rozdeleniu reakčných sústav na dve kvapalné, navzájom obmedzane rozpustné fázy.

Príklad prevedenia

Reakčná zmes kyseliny peroxyoctovej v množstve 500 g o zložení : kyselina peroxyoctová = 178,1 g; kyselina octová = 142,8 g; peroxid vodíka = 33,9 g; voda = 139,2 g; kyselina sírová = 5 g a tetradipikolínan draselný = 1 g sa pridá v priebehu 1 hodiny do varáka rektifikačného zariadenia, v ktorom je predložený dichlórmetán v množstve 1 264 g, pri teplote varu, pričom teplota stúpe ku koncu pridávania na 41,5 °C. Cez vpichovú kolónu sa oddestiluje frakcia v množstve 130 g o zložení : voda = 125,4 g; kyselina peroxyoctová = 3,4 g; peroxid vodíka = 1,9 g; vriacu v rozpätí 38,1 až 41,3 °C. Ako ďalšia frakcia sa oddestiluje recirkulujúce rozpúšťadlo v množstve 939,5 g o zložení : dichlórmetán = 929,8 g; kyselina peroxyoctová = 7,5 g; peroxid vodíka = 2,2 g. Do destilačného zvyšku sa pridá 69,5 g acetanhydridu a 10,1 g octanu sodného bezvodého.

Takto pripravený roztok bezvodkej kyseliny peroxyoctovej má zloženie : kyselina peroxyoctová = 35,8 %; dichlórmetán = 34,0 %; kyselina octová = 29,9 %; zvyšok je octan sodný, stabilizátor a acetanhydrid.

Konverzia peroxidu vodíka na kyselinu peroxyoctovú je 88,1 %.

198 938

P R E D M E T V Y N Á L F Z U

Spôsob prípravy roztokov bezvodej kyseliny peroxyoctovej v dichlórmétáne z kyseliny octovej, peroxidu vodíka a kyseliny sírovej ako katalyzátora, za prítomnosti vody a spravidla stabilizátora, vyznačujúci sa tým, že sa uvedená reakčná zmes vnáša do vriaceho dichlórmétánu v priebehu 10 až 60 minút a vznikajúca azeotropická zmes dichlórmétánu s vodou sa oddestilováva, ochladzuje na teplotu miestnosti, pričom sa s výhodou v destiláte oddelený dichlórmétán recirkuluje a k roztoku kyseliny peroxyoctovej v dichlórmétáne a kyseline octovej sa po oddelení vody pridá anhydrid kyseliny octovej a octan sodný v množstvách zodpovedajúcich zbytkovej vlhkosti a obsahu kyseliny sírovej v roztoku kyseliny peroxyoctovej v dichlórmétáne a kyseline octovej, z ktorého sa oddestilovaním zodpovedajúcej časti dichlórmétánu získa roztok bezvodej kyseliny peroxyoctovej.