

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

293 692

(13) Druh dokumentu:

B6

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1997-832**
(22) Přihlášeno: **19.03.1997**
(30) Právo přednosti: **20.03.1996 PL 1996/313418**
(40) Zveřejněno: **18.03.1998**
(Věstník č. 03/1998)
(47) Uděleno: **07.05.04**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **14.07.2004**
(Věstník č. 7/2004)

(51) Int. Cl. : ⁷

C 07 C 27/12
C 07 C 45/36
C 07 C 407/00
C 07 C 409/16
C 07 C 29/50
B 01 J 31/02

(73) Majitel patentu:

**RÜTGERS KUREHA SOLVENTS GMBH, Duisburg,
DE**

(72) Původce:

Zawadiak Jan, Gliwice, PL
Stec Zbigniew, Gliwice, PL
Knips Ulrich, Kamen, DE
Zellerhoff Robert, Hamminkeln, DE
Gilner Danuta, Gliwice, PL
Orlinska Beata, Katowice, PL
Polaczek Jerzy, Warszawa, PL

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:

Způsob katalytické oxidace
izoalkylaromatických uhlovodíků a katalyzátor
pro provádění tohoto způsobu

(57) Anotace:

Způsob katalytické oxidace izoalkylaromatických uhlovodíků, které obsahují terciární atom uhlíku v alfa poloze k aromatickému kruhu, na ketony, alkoholy a peroxidy, se provádí tak, že izoalkylaromatické uhlovodíky v kapalně fázi se při teplotě 60 až 120 °C oxidují kyslíkem za přítomnosti katalyzátoru ze soli mědi, kobaltu nebo manganu a alkylamoniové soli nebo alkylfosfoniové soli a molární poměr uvedených kovových solí k alkylamoniové soli nebo alkylfosfoniové soli je 0,5 až 50 : 1. Katalyzátor pro provádění tohoto způsobu obsahuje kovovou sůl, vybranou ze solí mědi, solí kobaltu a solí manganu nebo jejich směsí a alkylamoniové soli nebo alkylfosfoniové soli v molárním poměru kovová sůl k alkylamoniové soli nebo alkylfosfoniové soli 0,5 až 50 ku 1.

CZ 293692 B6

Způsob katalytické oxidace izoalkylaromatických uhlovodíků a katalyzátor pro provádění tohoto způsobu

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu katalytické oxidace izoalkylaromatických uhlovodíků, které obsahují terciární atom uhlíku v alfa poloze k aromatickému kruhu, na ketony, alkoholy a peroxidy, jakož i katalyzátoru pro provádění tohoto způsobu.

10

Dosavadní stav techniky

15 Oxidace izoalkylaromatických uhlovodíků na organické ketony, alkoholy a peroxidy má velký průmyslový význam a používá se hlavně pro výrobu izoalkylaromatických hydroperoxidů, jejichž rozklad vede ke vzniku odpovídajících hydroxyaromatických sloučenin. Zkoušelo se také získat z těchto surovin organické peroxidy.

20 Z PL 156 813 je znám způsob získávání dikumylperoxidu reakcí kumenu s kumylhydroperoxidem. JP 6 049 191 popisuje získání dikumylperoxidu pomocí kondenzace kumylhydroperoxidu s 2-fenyl-2-propanolem. Ze spisu CS 198 676 je známo získávání dikumylperoxidu přímou oxidací vzduchem v přítomnosti kapronátu železa při teplotě 94 °C, tato reakce ale probíhá značně pomalu. Produkt, získaný po 65 hodinách, obsahoval 21,7 % dikumylperoxidu, 12,5 % acetofenonu a 22,2 % 2-fenylpropanolu.

25

V Neftekhimiya, Bd. 11, 1971, 862–866, bylo vysvětleno rovněž získávání bis-2-izopropyl-naftylperoxidu, 2-izopropyl-naftylalkoholu pomocí kyslíku v přítomnosti dusičnanu měďnatého a azodiizobutyronitrilu při teplotě 95 °C. Produkt získaný po 68 hodinách, obsahoval 34,1 % mol. bis-2-izopropyl-naftylperoxidu, 94 % mol. 2-izopropyl-naftylalkoholu a 1,2 % mol. 2-acetyl-naftalenu.

30

Tyto známé způsoby se vyznačují dlouhou reakční dobou více než 10 hodin a nevyhovující konverzí použitého uhlovodíku, která obvykle nepřekračuje 60 %. Praktické a průmyslové využití tohoto způsobu je proto omezené.

35

Podstata vynálezu

40 Vynález se týká způsobu katalytické oxidace izoalkylaromatických uhlovodíků, které obsahují terciární atom uhlíku v alfa poloze k aromatickému kruhu, na ketony, alkoholy a peroxidy, jakož i katalyzátoru pro provádění tohoto způsobu.

Úkolem vynálezu je vytvořit způsob, kterým by se dosáhlo vyšších výtěžků organických ketonů, alkoholů a peroxidů při oxidaci izoalkylaromatických uhlovodíků, jakož i katalyzátor pro provádění tohoto způsobu.

45

Tento úkol splňuje způsob katalytické oxidace izoalkylaromatických uhlovodíků, které obsahují terciární atom uhlíku v alfa poloze k aromatickému kruhu, na ketony, alkoholy a peroxidy, podle vynálezu, jehož podstatou je, že izoalkylaromatické uhlovodíky v kapalně fázi se při teplotě 60 až 120 °C oxidují kyslíkem za přítomnosti katalyzátoru ze soli mědi, kobaltu nebo manganu a alkyl-amoniové soli nebo alkylfosfoniové soli a molární poměr uvedených kovových solí k alkyl-amoniové soli nebo alkylfosfoniové soli je 0,5 až 50 : 1.

50

Uvedený úkol dále splňuje katalyzátor pro provádění způsobu podle vynálezu, jehož podstatou je, že obsahuje kovovou sůl, vybranou ze solí mědi, solí kobaltu a solí manganu nebo jejich směsí

55

a alkylamoniové soli nebo alkylfosfoniové soli v molárním poměru kovová sůl k alkylamoniové soli nebo alkylfosfoniové soli 0,5 až 50 ku 1.

5 Kovovými solemi různého mocenství, které jsou podle vynálezu výhodné, jsou tedy soli mědi, soli kobaltu a soli manganu nebo jejich směsi. Anionty těchto kovových solí, které jsou podle vynálezu výhodné, jsou chloridy, bromidy, jodidy, dusičnany, sírany, hydrogensírany nebo sulfonáty. Dále může být aniontem aniont mastné kyseliny, jako například stearát, palmitát a myristát.

10 Alkylamoniové soli, které jsou podle vynálezu výhodné a alkylfosfoniové soli, které jsou podle vynálezu výhodné, jsou ty, které mají s výhodou alkylový zbytek se 3 až 20 atomy uhlíku a kde aniont je chlorid, bromid, jodid, dusičnan, síran, hydrogensíran nebo silfonát.

15 Molární poměr kovové soli rozdílného mocenství k alkylamoniové soli nebo k alkylfosfoniové soli je 0,5 až 50 ku 1.

20 Reaktanty používané podle vynálezu jsou izoalkylaromáty obecného vzorce $Ar-CHRR'$, kde R a R' jsou stejné nebo rozdílné a znamenají methyl, ethyl nebo propyl. Ar znamená fenyl a jeho homology, jakož i naftyl a jeho homology. Homology fenylu jsou například toluylyl, benzyl nebo xylylyl, jakož i fenyl substituovaný jedním nebo několika ethylovými zbytky. Homology naftylu jsou jeho methylderiváty a ethylderiváty.

25 Výhodné reaktanty způsobu podle vynálezu jsou izopropylaromáty nebo izobutylaromáty, jako například kumen, p-terc-butylkumen /TBK/, izopropylnaftalen /IPN/, izobutylnaftalen a 2,6-diizopropylnaftalen. Předpokladem pro provedení způsobu podle vynálezu je přítomnost terciárního atomu vodíku v alfa poloze k aromatickému kruhu.

30 Jestliže se 2-izopropylnaftalen použije jako reaktant, není současná přítomnost 1-izopropylnaftalenu kritická.

35 Reaktanty se konvertují při 60 až 120 °C v přítomnosti katalyzátoru, přičemž se katalyzátor může přidávat ke kapalnému reaktantu. Při teplotě konverze jsou reaktanty v kapalně formě. Molární poměr reaktantu ke kovové soli je u způsobu podle vynálezu s výhodou 4000 : 1 až 80 : 1. Molární poměr kovové soli různého mocenství k alkylamoniové soli nebo alkylfosfoniové soli je s výhodou 0,5 až 50 ku 1. Způsob se provádí beztlakově. Doba reakce je 2 až 20 hodin.

40 Produkty způsobu podle vynálezu jsou arylalkyl, ketony obecného vzorce $Ar-CO-R$, arylalkylkarbinoly obecného vzorce $Ar-CRR'-O-O-CRR'-Ar$ a di/arylalkylperoxy/ obecného vzorce $Ar-CRR'-O-O-CRR'-Ar$, kde Ar, R a R' mají výše uvedený význam. Příklady ketonů, získaných podle vynálezu, jsou acetonafton, acetofenon a 2,6-diacetylnaftalen. Příklady arylalkylkarbinolů, získaných podle vynálezu, jsou 2-/2-naftyl/izopropanol a kumylalkohol.

45 Příklady diarylalkylperoxidů, získaných podle vynálezu, jsou terciární symetrické bis/1-alkyl-1-/1-nebo 2-naftyl/alkylperoxydy.

V závislosti na zvolených podmínkách oxidace se dají pomocí způsobu podle vynálezu získat za krátkou dobu koncentrace organických peroxidů asi 20 % hmotn., popřípadě koncentrace alkoholů a ketonů převyšující 45 % hmotn. ve směsi produktu. Tyto produkty jsou cenné meziprodukty pro organické syntézy, prováděné pomocí reesterifikace, dehydrogenace a oxidace. Organické peroxidy jsou použitelné jako iniciátory a katalyzátory pro síťování při výrobě kaučuků.

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady slouží pro objasnění vynálezu.

5

Příklad 1

Do skleněného reaktoru o objemu 40 cm³, který je vybaven míchadlem, zpětným chladičem, perličkovým škrticím ventilem, teploměrem a topným pláštěm se zavede 0,28 mol kumenu, 2,56 x 10⁻⁴ mol dihydrátu chloridu měďnatého a 5,36 x 10⁻⁶ mol tetramethylamoniumbromidu /TBAB/ a reakční směs se potom zahřívá až na 110 °C za působení molekulárního kyslíku, který se vede skrz rychlostí 15 dm³/h po dobu 12 hodin. Konečný produkt obsahuje 32,5 % hmotn. dikumylperoxidu, 18,6 % hmotn. 2-fenyl-2-propanolu a 23,6 % hmotn. acetofenonu.

Příklady 2 až 11 se provádějí stejným způsobem. Jejich reakční podmínky jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka

20

př.	surovina	teplota /°C/	průtok kyslíku /dm ³ /h/	doba /h/	katalytický systém		složení produktu		
					kovové soli /mol ^x 10 ³ /	oniová sůl /mol ^x 10 ³ /	peroxid /% hmotn./	keton /% hmotn./	karbinol /% hmotn./
25	2 kumen	110	15	8,5	2,56 CuCl ₂ ·2H ₂ O	5,32 TBAB	15,0	41,0	37,0
	3 kumen	110	2	4,0	0,26 CuCl ₂ ·2H ₂ O	53,20 TBAB	22,6	18,2	21,6
	4 kumen	70	15	4,0	12,80 CuCl ₂ ·2H ₂ O	53,20 TBAB	10,7	16,4	39,0
	5 kumen	110	15	2,0	2,56 CoCl ₂ ·6H ₂ O	5,32 TBAB	11,7	23,4	39,0
	6 kumen	110	15	5,0	2,56 stearátu	5,32 TBAB	11,0	28,6	38,4
30					měďnatého				
	7 kumen	110	15	5,0	2,56 CuCl ₂ ·2H ₂ O	5,32 ^x TBAHSO ₄	17,4	35,0	37,0
	8 kumen	110	15	6,0	2,56 CuCl ₂ ·2H ₂ O	5,32 ^{xx} TBPhCl	19,0	29,0	35,0
	9 2-IPN	110	15	1,5	2,56 CuCl ₂ ·2H ₂ O	5,32 TBAB	16,8	31,5	31,2
	10 TBK	110	15	2,5	2,56 CuCl ₂ ·2H ₂ O	5,32 TBAB	17,4	28,7	32,4
35	11 2,6-DIPN	110	15	4,0	2,56 CuCl ₂ ·2H ₂ O	5,32 TBAB	20,5	neurčeno	neurčeno
							suma peroxidů		

x TBAHSO₄ – tetrabutylamoniumhydrosulfát

xx – TBPhCl – tetrabutylfosfoniumchlorid

40

PATENTOVÉ NÁROKY

45

1. Způsob katalytické oxidace izoalkylaromatických uhlovodíků, které obsahují terciární atom uhlíku v alfa poloze k aromatickému kruhu, na ketony, alkoholy a peroxidy, **v y z n a č u j í** **s e t í m**, že izoalkylaromatické uhlovodíky v kapalně fázi se při teplotě 60 až 120 °C oxidují kyslíkem za přítomnosti katalyzátoru ze soli mědi, kobaltu nebo manganu a alkylamoniové soli nebo alkylfosfoniové soli a molární poměr uvedených kovových solí k alkylamoniové soli nebo alkylfosfoniové soli je 0,05 až 50 : 1.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í** **s e t í m**, že alkylamoniové soli nebo alkylfosfoniové soli mají alespoň jeden alkylový zbytek se 3 až 20 atomy uhlíku.

55

3. Katalyzátor pro provádění způsobu podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že obsahuje kovovou sůl, vybranou ze solí mědi, solí kobaltu a solí manganu nebo jejich směsí a alkylamoniové soli nebo alkylfosfoniové soli v molárním poměru kovová sůl k alkylamoniové soli nebo alkylfosfoniové soli 0,5 až 50 : 1.

5

4. Katalyzátor podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že alkylamoniová sůl nebo alkylfosfoniová sůl má alespoň jeden alkylový zbytek se 3 až 20 atomy uhlíku.

10

Konec dokumentu
