

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 127296

Int. Cl. C 07 d 1/08 Kl. 12 o-5/05

Patentsøknad nr. 53/70 Inngitt 7.1.1970

Løpedag 4.6.1965

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 4.6.1973

Prioritet begjært fra: 15.6.1964 USA,
nr. 375313

Avdelt fra søknad nr. 158366

HALCON INTERNATIONAL, INC.,
2 Park Avenue, New York, N.Y. 10016, USA.

Oppfinner: John Kollar, 17 Williams Street,
Wallington, N.J., USA.

Fullmektig: Dr. ing. K. O. Berg.

Fremgangsmåte til fremstilling av olefin-
epoksyder ved epoksydasjon av olefiner med
3 - 30 karbonatomer.

Nærværende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av olefinepoksyder ved epoksydasjon av olefiner med 3 - 30 karbonatomer med et organisk hydroperoksyd, fortrinnsvis tertiært butylhydroperoksyd, i nærvær av en oppløselig forbindelse av vanadium, molybden og wolfram eller en blanding av disse som katalysator, idet reaksjonen foregår i et flytende reaksjonsmedium som omfatter et oppløsningsmiddel som i alt vesentlig er vann- og syrefritt, og i hvilket katalysator og reaksjonskomponenter er oppløst, ved en temperatur mellom -20 og 200°C og et trykk som medfører at reaksjonsmediet er flytende, og det karakteristiske for oppfinnelsen er at epoksydasjonen utføres i nærvær av en basisk forbindelse som

127296

er en alkali- eller jordalkalimetallforbindelse, fortrinnsvis et alkalimetallnaftenat. Ved anvendelse av et basisk stoff under epoksydasjonen oppnåes en forbedret produksjon av oksyranforbindelser.

Det er således et formål med oppfinnelsen å fremskaffe en forbedret fremgangsmåte for utvinningen av oksiranforbindelser fra epoksydasjonsreaksjonsblandingen og samtidig unngå spaltning av komponentene i blandingen. Som foran nevnt inngår i reaksjonsblandingen et basisk stoff, f.eks. natriumnaftenat. Anvendelsen av det basiske stoff forbedrer utvinningsbehandlingen i en markert grad. Ved destillasjon av reaksjonsblandingen stabiliserer nærværet av det basiske materiale det ikke-reagerende hydroperoksyd og forebygger spaltning av dette hydroperoksyd og tap av dettes karbonstruktur.

De basiske stoffer som anvendes ved nærværende oppfinnelse er alkalimetallforbindelser eller jordalkalimetallforbindelser. Særlig foretrukket er forbindelsene av natrium, kalium, litium, kalsium, magnesium, rubidium, cesium, strontium og barium. Forbindelser som anvendes er de som mest foretrukket er oppløselige i reaksjonsmediet. Imidlertid kan uoppløselige former brukes og er effektive når de er dispergert i reaksjonsmediet. Organiske syreforbindelser, slik som et metallacetat, naftenat, stearat, oktoat, butyrat og liknende kan brukes. Dessuten kan også uorganiske salter slik som Na-karbonat, Mg-karbonat, trinatriumfosfat og liknende anvendes. Særlig foretrukne arter av metallsalter omfatter natriumnaftenat, kaliumstearat, magnesiumkarbonat og liknende. Hydroksyder og oksyder av alkali- og jordalkalimetallforbindelser kan brukes. Eksempler er NaOH, MgO, CaO, Ca(OH)₂, KO og liknende. Alkoksyder, f.eks. Na-etylal, K-kumylal, Na-fenat etc. kan brukes. Amider slik som NaNH₂ kan brukes såvel som kvaternære ammoniumsalter. Vanligvis kan enhver forbindelse av alkali- eller jordalkalimetaller som gir en basisk reaksjon i vann brukes.

Det er blitt funnet at som et resultat av innarbeidelsen av den basiske forbindelse i reaksjonssystemet oppnåes bedre effektiv-

tet ved bruken av de organiske hydroperoksyder ved epoksydasjonen.

Det vil si, ved anvendelse av den basiske forbindelse oppnåes et høyere utbytte av oksiranforbindelse basert på forbrukt hydroperoksyd. Dessuten, av det forbrukte hydroperoksyd reduseres en større mengde til alkoholen i stedet for andre uønskede forbindelser.

Dessuten, ved bruk av den basiske forbindelse er det mulig å anvende lavere forhold mellom umettet forbindelse og hydroperoksyd og således forbedre omdannelsen av umettet forbindelse mens tilfredsstillende høye reaksjonsselektiviteter bibeholdes.

Ennå en viktig fordel ved oppfinnelsen er den forbedrede stabilitet som meddeles reaksjonsblandingen som forlater epoksydasjonsjonen som et resultat av nærværet av den basiske forbindelse. Spaltningen av uomdannet hydroperoksyd til forbindelser som har forskjellig karbonstruktur ved efterfølgende utvinningsbehandlinger undertrykkes vesentlig.

De følgende eksempler illustrerer utførelsen av oppfinnelsen. Prosentandeler er efter vekt med mindre annet er angitt.

Eksempel 1.

Det ble innført til en reaktor 65 g av en flytende charge bestående efter vekt av 12,9% kumenhydroperoksyd, 18,5% kumén, 33,7% kumylalkohol, 34,5% propylen og 0,4% molybdennaftenat (inneholdende 5% Mo). Inkludert i satsen var også 0,385 g natriumnaftenat i kumen som inneholder 0,84% natrium og gir således 50 molprosent natrium basert på molybdenet. Reaksjonstiden var 3 timer og reaksjonstemperaturen 90°C. Omdannelse av kumenhydroperoksyd var 94,9%, og selektiviteten til propylenoksyd var 91% (basert på hydroperoksyd).

Til sammenlikning, når forsøket ble gjentatt i 1 time ved 90°C unntatt at intet natriumnaftenat var tilsatt, reagerte 94,4% av kumenhydroperoksyd med 2,5% selektivitet til propylenoksyd.

127296

Ved foranstående forsök ble epoksydasjonsproduktet destillert for å skille fra produktet propylenoksyd. Ved en destillasjonskolbetemperatur på 130°C ved forsøket uten natriumnaftenat ble alt kumenhydroperoksydet i blandingen spaltet til kumylalkohol og også til acetofenon og fenol. Denne siste spaltning er særlig uønsket da karbonstrukturen tapes og således forhindrer gjenanvendelse av materialet. Dessuten, en høy prosent av kumylalkoholen som inneholdes i blandingen, ble dehydratisert til α -metylstyren som er uønsket her på grunn av polymerdannelse.

Ved forsøket hvor natriumnaftenat ble brukt ved samme destillasjonskolbetemperatur ble bare 30% av ureagert kumenhydroperoksyd spaltet. Det var også i det vesentlige ingen dehydratisering av kumylalkohol.

Eksempel 2.

Fremgangsmåten etter eksempel 1 ble gjentatt i en serie av forsök hver med anvendelse av en chargeblanding som inneholder 12,9% kumenhydroperoksyd, 18,4% kumen, 33,8% kumenalkohol, 34,5% propylen, 0,4% molybdennaftenat (som inneholder 5% Mo). I de forskjellige forsök ble varierende mengder natriumnaftenat anvendt. Alle forsökene ble utført ved 90°C. Den følgende tabell viser de oppnådde resultater:

T a b e l l 1

Forsök nr.	Mol% ^x natrium som naftenat	Tid i timer	Kumenhydroperoksyd- omdannelse %	Selektivitet til propylenoksyd % ^{xx}
1	0	1	92,3	70,6
2	25	1	82,9	81,2
3	50	2	89,6	100,0
4	100	2	18,8	93,2

^xbasert på Mo

^{xx}basert på omdannet hydroperoksyd

Eksempel 3.

Fremgangsmåten etter eksempel 1 ble gjentatt i en forsöksrekke med anvendelse av en chargeblanding som inneholder 46,4% kumenoksydat som inneholder 42,2% kumenhydroperoksyd, 26,2% kumyl-

alkohol, 27% propylen og 0,4% molybdennaftenat. I de forskjellige forsøk ble forskjellige alkali- og jordalkalimetallnaftenater anvendt. Forsøk 5 - 9 ble utført ved 90°C, forsøk 10 - 22 ved 100°C. Den følgende tabell viser de oppnådde resultater:

T a b e l l 2				
Forsøk nr.	Mol% metallnaftenat som basert på Mo	Tid i timer	Kumenhydroperoksydomdannelse %	Selektivitet til propylenoksyd %
5	0	2	72,0	43,6
6	50-Li	2	85,8	59,3
7	50-K	2	74,3	60,2
8	50-Mg	2	73,2	51,3
9	50-Ca	2	71,6	57,7
10	0	2,5	94,9	42,8
11	100-Li	2,5	97,8	66,6
12	100-Na	2,5	89,9	79,6
13	100-K	2,5	88,0	89,7
14	100-Mg	2,5	90,0	52,9
15	100-Ca	2,5	85,9	61,8
16	0	2,5	95,6	58,6
17	50-Li	2,5	97,8	45,8
18	50-Na	2,5	86,8	65,5
19	50-K	2,5	89,6	67,2
20	50-Mg	2,5	90,7	51,7
21	150-Ca	2,5	91,3	52,3
22	150-Li	2,5	93,7	70,3

Eksempel 4.

Fremgangsmåte etter eksempel 1 ble gjentatt med anvendelse av en charge på 50 g 14% etylbenzenhydroperoksyd i etylbenzen, 10,5 g propylen og 0,2 g 5% molybdennaftenat. Reaksjonstiden var 1 time ved 90°C. Ca. 0,27 g kaliumnaftenat i kumen som inneholder 1,5% kalium ble anvendt og gir således 100 molprosent kalium som naftenatet basert på molybden. Omdannelse av hydroperoksyd var 91,5% med 89,8% selektivitet til propylenoksyd. Uten kaliumnaftenatet var hydroperoksydomdannelsen 92,4% med 78,6%.

selektivitet til propylenoksyd.

Eksempel 5.

Fremgangsmåten efter eksempel 1 ble gjentatt under anvendelse av en sats på 20 g 40% kumenhydroperoksyd i kumen, 12,3 g cykloheksen og 0,1 g 3,4% vanadiumnaftenat. Reaksjonstiden var 1 time og reaksjonstemperaturen var 90°C. Ved bruk av 100 molprosent natrium som naftenat basert på vanadium var omdannelse av hydroperoksyd 97,2% med 98,6% selektivitet til cykloheksenepoksyd. Uten natriumnaftenat var hydroperoksydomdannelsen 98,4% med 91,3% selektivitet til cykloheksenoksyd.

Eksempel 6.

Fremgangsmåten efter eksempel 1 ble gjentatt under anvendelse av en sats på 10 tertiært butylhydroperoksyd, 10 g tertiær butylalkohol, 10 g buten-1, og 0,2 g 5% molybdennaftenat. Reaksjonstiden var 3 timer og reaksjonstemperaturen var 130°C. Ved anvendelse av 100 molprosent kalium som naftenat basert på molybden, var omdannelsen til hydroperoksyd 98,4% med 78,9% selektivitet til butenepoksyd. Uten kaliumnaftenatet var hydroperoksydomdannelsen 99,3% med 49,6% selektivitet til epoksydet.

Eksempel 7.

Fremgangsmåten efter eksempel 1 ble gjentatt under anvendelse av en sats på 31,2% kumenoksydat som inneholder 42,2% kumenhydroperoksyd, 33,8% kumylalkohol, 34,6% propylen og 0,4% 5% molybdennaftenat. En serie forsøk ble utført ved 110°C under anvendelse av en pulverisert $MgCO_3$ -tilsetning. Den følgende tabell viser resultatene som oppnåes:

T a b e l l 3

Forsøk nr.	Molprosent $MgCO_3$ basert på Mo	Tid i timer	Kumenhydroperoksydomdannelse %	Selektivitet til propylenoksyd %
23	0	0,5	99,6	53,4
24	100	1,5	99,7	79,8
25	1000	1,5	99,8	67,2

P a t e n t k r a v

Frømgangsmåte til fremstilling av olefinepoksyder ved epoksydasjon av olefiner med 3 til 30 karbonatomer med et organisk hydroperoksyd, fortrinnsvis tertiært butylhydroperoksyd, i nærvær av en oppløselig forbindelse av vanadium, molybden og wolfram eller en blanding av disse som katalysator, idet reaksjonen : foregår i et flytende reaksjonsmedium som omfatter et oppløsningsmiddel som i alt vesentlig er vann- og syrefritt, og i hvilket katalysator og reaksjonskomponenter er oppløst, ved en temperatur mellom -20 og 200°C og et trykk som medfører at reaksjonsmediet er flytende, k a r a k t e r i s e r t v e d at epoksydasjonen utføres i nærvær av en basisk forbindelse som er en alkali- eller jordalkalimetallforbindelse, fortrinnsvis et alkalimetallnafenat.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 119737

Tysk utl. skrift nr. 1015782

U.S. patent nr. 3062841, 2833787

Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology vol. 10 (1953) s. 64