



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

201 354

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 17 10 78

(21) PV 6756 - 78

(40) Zverejnené 29 02 80

(45) Vydané 01 03 83

(51) Int. Cl. ³ C 07 C 67/05

// C 07 C 69/16

// C 07 C 69/28

(75)

Autor vynálezu

MISTRÍK EDMUND JURAJ prof. ing. CSc., NOVÁKY

MATEJDES ALEXANDER RNDr. ing., BANSKÁ BYSTRICA

(54)

Oxidácia olefinických C_2 až C_{18} zlúčenín na glykolové estery karboxylových kyselín

Vynález popisuje selektívnu oxidáciu olefinických zlúčenín, s počtom uhlíkov v molekule 2 až 18, na glykolové estery karboxylových kyselín, za katalytického pôsobenia zlúčenín paládia a alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín.

Podstatou vynálezu je, že sa použíja na selektívnu oxidáciu katalyzátor s molárnym pomerom paládia a solí alkalických kovov, alebo kovov alkalických zemín 1:1 až 100 a do reakčnej zmesi sa pridáva anhydrid karboxylovej C_2 až C_4 kyseliny, s výhodou acetanhydrid, alebo anhydrid kyseliny propiónovej, v molárnom pomere olefinická zlúčenina : anhydrid karboxylovej kyseliny 1:0,1 až 1:4, s výhodou 1:0,5.

Vynález popisuje selektívnu oxidáciu olefinických C_2 až C_{18} zlúčenín na glykolové estery karboxylových kyselín, za katalytického pôsobenia zlúčenín paládia a alkaliických kovov, alebo kovov alkaliických zemín.

Glykolové estery karboxylových kyselín sú medziproduktom pre prípravu glykolov. Glykolové estery sa nedajú selektívne pripravovať priamou oxidáciou olefinických zlúčenín. Glykoly sa pripravujú zložitým procesom, oxidáciou olefínov na olefín oxidy /oxirány/ a ich hydrolýzou. Selektivita procesu je 70 až 80 %. Bezchlórové postupy pre prípravu olefín oxidov, medziproduktov pre glykoly, sú zložité a technicky náročné. Olefíny sa na olefín oxidy oxidujú organickými hydroperoxidmi, alebo hydroperoxidom vodíka, čo je spojené s veľkou výrobou vedľajších produktov. Priama oxidácia olefínov je efektívna len u etylénu, pri oxidácii ostatných olefinických zlúčenín získava sa určitá zmes produktov a olefín oxidy sú len v nízkom, ekonomicky neefektívnom výťažku. Klasická príprava olefín oxidov oxidáciou olefínov chlórnu kyselinou na príslušný chlórhydrín je spojená s veľmi závažnými ekologickými problémami, ako je znečisťovanie vodných tokov odpadnými chlórmi a chlórovanými uhlíkovodíkmi.

Je známe, že olefinické látky, napr. 1-oktén, dá sa pri 50 až 175 °C oxidovať kyslíkom na 1,2-oktadioldiacetát, s použitím zlúčenín céru ako katalyzátorov, v prostredí kyseliny octovej. Pri oxidácii etylénu kyslíkom, v prítomnosti chlóridu paládnatého, v prostredí kyseliny octovej, vzniká vedľa glykoldiacetátu 50 % etylidéndiacetátu. Vo vodnom prostredí, oxidáciou olefínov kyslíkom, alebo vzduchom, za katalytického pôsobenia zlúčenín paládia, najmä chlóridu, sú hlavným produktom oxidácie karboxylová zlúčenina, napr. z etylénu sa tvorí acetaldehyd, z propylénu aceton. V prítomnosti zmesi chlóridu paládnatého a meďnatého v prostredí kyseliny octovej, je produktom oxidácie vedľa monoacetátu a diacetátu glykolu aj 1-acetoxy-2-chlóretan. Ďalšia možnosť prípravy glykolových esterov je oxidácia olefinických zlúčenín kyslíkom v prítomnosti kovového paládia, octanu meďnatého a chlóridu, alebo bromidu lítneho, pri 100 °C, v prostredí kyseliny octovej. Paládiový katalytický systém pre oxidáciu olefínov bol ďalej modifikovaný prídavkom dusičnanov alebo dusitanom alkaliických kovov, čo umožnilo oxidovať pri 20 až 150 °C nielen kyslíkom, ale aj zmesou kyslíčníc dusíka, alebo kyselinou dusičnou. Pomer oxidáciou vzniklého monoesteru a diesteru je v značnej miere závislý na reakčnej teplote.

Pri oxidácii olefinických zlúčenín popísanými a dosiaľ známymi postupmi, obsahuje reakčný produkt vedľa mono- a diesterov glykolov aj alkylidéndiacetáty, karboxylové zlúčeniny, nenasýtené estery, napr. pri oxidácii etylénu etylidéndiacetát, acetaldehyd a vinylacetát. Delenie reakčnej zmesi, ktorá obsahuje nestabilné látky, je pri ďalšom spracovaní, napr. pri výrobe glykolov, zložité a nákladné. U známych katalytických systémov, ktoré obsahujú paládium, pri oxidácii klesá s časom rýchlosť oxidácie, v dôsledku vylučovania kovového paládia, ktoré sa musí z produktu oddeľovať a vracat' po prevedení na soľ do procesu.

Postupom podľa vynálezu bolo zistené, že oxidácia olefinických zlúčenín na glykolové estery sa uskutočňuje selektívne s použitím nového zloženia katalyzátora v prostredí karboxylovej kyseliny, na prídavku anhydridu karboxylovej kyseliny a výhodnejšie pre výrobu glykolových esterov karboxylových kyselín.

Spôsob oxidácie olefinických C_2 až C_{18} zlúčenín na glykolové estery karboxylových kyselín v kvapalnej fáze, v prostredí karboxylovej kyseliny, pri tlaku 0,05 MPa až 10 MPa a teplote 20 až 200 °C, kyslíkom alebo kyslík obsahujúcim plynom v prítomnosti katalyzátora, obsahujúceho zmes zlúčenín paládia a solí alkalických kovov, alebo kovov alkalických zemín, uskutočňuje sa podľa vynálezu s katalyzátorom, v ktorom je molárny pomer paládia a solí alkalických kovov, alebo kovov alkalických zemín 1:1 až 100 a do reakčnej zmesi sa pridáva anhydrid karboxylovej C_2 až C_4 kyseliny, s výhodou acetanhydrid, alebo anhydrid kyseliny propionovej, v molárnom pomere olefinická zlúčenina: anhydrid karboxylovej kyseliny 1 : 1,01 až 1 : 4, s výhodou 1 : 0,5.

Anhydrid karboxylovej kyseliny sa privádza do reakcie kontinuálne s olefinickou zlúčeninou a karboxylovou kyselinou.

Reakčnou teplotou pri oxidácii sa ovplyvňuje rýchlosť oxidácie. Je závislá aj od ostatných vlastností oxidovanej olefinickej zlúčeniny. Je výhodné, ak teplota oxidácie nie je vyššia ako kritická teplota oxidovanej olefinickej zlúčeniny. Tlak sa volí pri oxidácii výhodne tak vysoký, aby oxidovaná olefinická zlúčenina bola pri reakčných podmienkach v kvapalnej fáze, rozpustená v reakčnej zmesi.

Olefinické zlúčeniny sa podľa vynálezu oxidujú veľmi selektívne len na glykolové estery karboxylových kyselín, napr. na mono- a diacetáty, pri konštantnej reakčnej rýchlosti, bez vyzrážania paládia pri oxidácii. Umožňuje to jednoduché a efektívne oddeľovanie produktov oxidácie od nezareagovaných olefinických zlúčenín a v procese cirkulovanie zmesi karboxylovej kyseliny, anhydridu karboxylovej kyseliny a katalyzátora. Oxidácia olefinických zlúčenín sa dá prívodom kyslíka a teplotou ľahko regulovať, a to aj z hľadiska bezpečnosti takým spôsobom, že odplyn z oxidácie, v prípade použitia kyslíka neobsahuje kyslík, alebo je v množstve pod hranicou výbušnosti, v prípade použitia vzduchu je v odplyne hlavne len dusík, malé množstvo olefinickej zlúčeniny a kyslík pod hranicou výbušnosti.

Použitie rozpúšťadla stabilného a inertného pri oxidácii umožňuje tiež postup podľa vynálezu.

Olefinickou zlúčeninou oxidovanou postupom podľa vynálezu sa mieni organická zlúčenina s jednou alebo viac dvojíťmi väzbami, napr. etylén, propylén, 1-butén, 2-butén, 1-hexén, 1,3-pentadién, cyklohexén, styren, vinylacetát, alylalkohol a podobne.

Karboxylovými kyselinami používanými podľa vynálezu sú alifatické kyseliny, ktoré majú v molekule 2 až 12 atómov uhlíka, s výhodou 2 až 4 atómy uhlíka.

Ako anhydridy karboxylových kyselín pridávané pri oxidácii podľa vynálezu je možno použiť anhydridy karboxylových kyselín s 2 až 12 atómami uhlíka v molekule, napr. acetanhydrid, anhydrid kyseliny propionovej, ftalanhydrid a pod.

Glykolové estery karboxylových kyselín pripravované podľa vynálezu majú široké upotrebenie. Predovšetkým zmydľením, alebo hydrolýzou veľmi snadno poskytujú alkan-dioly, ako napr. glykol, 1,2-propylénglykol, 1,2-butandiol, ktoré sú veľmi potrebné pri výrobe polyesterov všetkých druhov, polyuretánov, mrazuvzdorných a hydraulických kvapalín. Glykolové estery karboxylových kyselín, najmä s vyššou molekulovou hmotnosťou dajú sa tiež aplikovať ako stabilné rozpúšťadlá a zmäkčovadlá pre vinylové plasty.

Spôsob oxidácie olefinických zlúčenín podľa vynálezu na glykolové estery ukazujú ďalej uvedené príklady, ktorými však nie je prevedenie vynálezu vyčerpané.

Príklad 1

Do trojhrdlovej banky 250 ml sa dala násada 1,08 mólu kyseliny octovej, 0,4 mólu acetanhydridu, 0,00282 mólu PdCl_2 , 0,0025 mólu LiCl a 0,057 mólu LiNO_3 , tj. $\text{Pd} : \text{LiNO}_3 = 1 : 20,2$. Zmes sa vyhriala na 80°C a začala sa kontinuálne privádzať pri tlaku 0,1 MPa plynná zmes, ktorá obsahovala 50 % obj. etylénu a 50 % obj. kyslíka. Reakčná zmes po 3 hodinách obsahovala 10,1 % hm. etylénglykolmonoacetátu a 2,75 % etylénglykoldiacetátu.

V prípade, že reakčná zmes neobsahovala acetanhydrid a miesto neho sa použila kyselina octová, reakčná zmes po 2 hodinách obsahovala 4,8 % hm. etylénglykolmonoacetátu, 1,3 % hm. etylénglykoldiacetátu, 1,1 % hm. acetaldehydu a 4,2 % hm. etylidendiace-tátu.

Príklad 2

Do tlakovej nádoby obsahu 1 l sa dala násada, pozostávajúca z 0,8 mólov 1-hexénu, 4,3 mólu kyseliny octovej, 0,53 mólu acetanhydridu, 0,011 mólu PdCl_2 , 0,01 mólu LiCl a 0,23 mólu LiNO_3 a 0,1 mól SrNO_3 , tj. mol. pomer $\text{Pd} : \text{NO}_3^- = 30$ a 1-hexén : acetanhydridu = 1 : 1,50. Autokláv sa natlačil kyslíkom na tlak 3 MPa, vyhriat na 100°C . Reakčná zmes po 2 hodinách obsahovala 14,1 % hm. 1,2-hexandiolmonoacetátu a 3,3 % hm. 1,2-hexandioldiacetátu.

Príklad 3

Do tlakovej nádoby obsahu 1 l sa dala násada pozostávajúca z 0,8 mólov 1-oktému, 4,3 mólu kyseliny octovej, 0,53 mólu acetanhydridu, 0,011 mólu PdCl_2 , 0,01 mólu LiCl

201 354

a 0,23 mólu LiNO_3 , tj. ,mol. pomer $\text{Pd} : \text{LiNO}_3 = 1 : 20,9$ a 1-oktén : acetanhydridu = $= 1 : 0,66$. Autokláv sa natlačil kyslíkom na tlak 3 MPa, vyhrial na 100°C . Reakčná zmes po 2 hodinách obsahovala 11,1 % hm. 1,2-oktandioldioloacetátu a 2,3 % hm. 1,2-oktandioldiacetátu.

Príklad 4

Na dno 2 litrového rúrkového reaktora vyhriateho na 100°C sa nepretržite čerpá 2,65 mólu 1-buténu za hodinu a zmes obsahujúca 10,83 mólu kyseliny octovej, 1,32 mólu acetanhydridu, 0,0282 mólu PdCl_2 , 0,025 mólu LiCl a 0,57 mólu LiNO_3 za hodinu. Kyslík v množstve 75 l za hodinu sa pod tlakom 3 MPa privádza tak isto do spodu reaktora.

Z hlavy reaktora sa odoberá reakčná zmes, ktorá obsahuje 22,9 % hm. 1,2-butan-dioldioloacetátu a 6,3 % hm. 1,2-butan-dioldiacetátu.

Príklad 5

Do autoklávu s magnetickým miešadlom, o obsahu 1 l dala sa náplň 0,9 mólu cyklohexénu, 0,65 mólu propionového anhydridu a 4,0 mólu kyseliny propionovej. Molárny pomer cyklohexénu ku propionovému anhydridu bol $1 : 0,72$. Ako katalyzátor sa pridalo 0,011 mólu PdCl_2 , 0,24 mólu LiNO_3 a 0,01 mólu LiCl . Molárny pomer zložiek katalyzátoru bol $\text{PdCl}_2 : \text{LiNO}_3 = 1 : 21,82$.

Do takto pripravenej reakčnej zmesi natlačil sa vzduch na tlak 5,1 MPa a zmes sa zvolna vyhriala na 141°C . Po 2 hodinách od dosiahnutia reakčnej teploty získal sa produkt, ktorý obsahoval 9,6 % hmot. monopropionátu 1,2-cyklohexandiolu a 2,8 % hmot. dipropionátu 1,2-cyklohexandiolu.

Príklad 6

Pre oxidáciu 1-hexadecénu na hexadekandioloacetáty sa použil autokláv z nehrdzavejúcej ocele, s magnetickým miešaním o obsahu 5l. Oxidovaný 1-hexadecén bol 99,2% čistoty.

Násada do autoklávu bola 179,5 g (0,8 mol) 1-hexadecénu, 363 g (6 mól) kyseliny octovej, 257,3 g (2,5 mól) acetanhydridu a ako katalyzátor 2,664 g (0,015 mól) PdCl_2 , 51,7 g (0,75 mól) LiNO_3 a 1,272 g (0,03 mól) LiCl . Pomer paladia ku soliam lítia bol $1 : 52$ a 1-hexadecénu ku acetanhydridu 3,13.

Pred započatím vyhrievania sa do autoklávu napustil dusík na tlak 1,5 MPa a vzduchom sa zvýšil tlak na 3,8 MPa. Reakčná zmes sa za intenzívneho miešania vyhrievala na 185°C . Podľa spotreby kyslíka, tj. poklesu tlaku, privádzal sa do autoklávu vzduch na tlak 8,5 MPa. Po 4 hodinách reakčného času obsahoval produkt 8,5 % hmot. 1-acetoxy-2-hydroxyhexadecánu (monoacetát hexadekandiolu) a 1,9 % hmot.

hmot. 1,2-acetoxylhexadekandiolu (diacetát hexandiolu).

Pri oxidácii 1-hexadecánu, v ktorej sa nahradí 0,75 mól LiNO_3 ekvivalentným molárnym množstvom SrNO_3 (158,7 g) obsahuje produkt 6,2 % hmot. 1-acetoxy-2-hydroxy-hexadekánu a 0,9 % hmot. 1,2-acetoxylhexadekánu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob oxidácie olefinických C_2 až C_{18} zlúčenín na glykolové estery karboxylových kyselín v kvapalnej fáze, v prostredí karboxylovej kyseliny pri tlaku 0,05 až 10 MPa a teplote, 20 až 200 °C, kyslíkom alebo kyslík obsahujúcim plynom v prítomnosti katalyzátora, obsahujúceho zmes zlúčeniny paládia a solí alkalických kovov, alebo kovov alkalických zemín, vyznačujúci sa tým, že sa použije katalyzátor s molárnym pomerom paládia a solí alkalických kovov, alebo kovov alkalických zemín 1 : 1 až 100 a do reakčnej zmesi sa pridáva anhydrid karboxylovej C_2 až C_4 kyseliny, s výhodou acetanhydrid, alebo anhydrid kyseliny propiónovej, v molárnom pomere olefinická zlúčenina : anhydrid karboxylovej kyseliny 1 : 0,1 až 1 : 4, s výhodou 1 : 0,5.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že anhydrid karboxylovej kyseliny sa privádza do reakcie kontinuálne s olefinickou zlúčeninou a karboxylovou kyselinou.