



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

224 913

(11)

(B1)

(61) .

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 07 06 82

(21) PV 4179 - 82.

(51) Int. Cl.³ C 07 C 47/02

(40) Zverejnené 27 05 83

(45) Vydané 01 11 84

(75)

Autor vynálezu

HRUŠOVSKÝ MIKULÁŠ prof. ing. DrSc., BRATISLAVA,
HRČKA JOZEF ing., ZVOLEN,
CVENGROŠOVÁ ZUZANA ing. CSc.,
FANČOVIČ KAROL ing. CSc., BRATISLAVA

(54)

Spôsob prípravy oktanalov izomerizáciou oktán-1,2-oxidov
za katalytického účinku minerálnej kyseliny

224 913

Vynález sa týka spôsobu prípravy oktanolov izomerizáciou oktán-1,2-oxidov za katalytického účinku minerálnej kyseliny.

Podľa PV 7270 možno pripraviť oktanoly izomerizáciou zodpovedajúcich oktán-1,2-oxidov v prítomnosti prebytku vodného roztoku kyseliny sírovej pri zvýšenej teplote. Menovite je popísaná príprava 2-etylhexanolu vo výťažku 19,5 % teórie a 2,4,4-trimetylpentanolu vo výťažku 55,2 % teórie, ďalšie produkty sú príslušné alkenoly, alkánoidy, alkylované 1,3-dioxolány a iné menej významné produkty. Prítomnosť vody v systéme znižuje výťažok želaných oktanolov, navyše reakcie prebiehajú v kvapalnom dvojfázovom systéme vyžadujúcom intenzívne miešanie. Produkt je potrebné oddeliť zo zmesi destiláciou.

Uvedené nevýhody v podstatnej miere odstraňuje spôsob prípravy oktanolov izomerizáciou oktán-1,2-oxidov za katalytického účinku minerálnej kyseliny podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že minerálna kyselina, s výhodou kyselina fosforečná alebo kyselina sírová, sa nanesie na silikagél a zbaví sprievodnej vody, pričom mólový pomer oktán-1,2-oxidu: minerálnej kyseline je 10:1 až 300:1 s výhodou 15:1 až 100:1 a izomerizácia prebieha pri teplote 20 až 150 °C, za prítomnosti organického rozpúšťadla s počtom uhlíko-

vých atómov v molekule rovnom 5 až 9, ktorým je alkán, cyklán, aromát, alkylaromát alebo ich zmesi do 100 % konverzie oktán-1,2-oxidu.

Katalyzátor po oddelení z reakčnej zmesi možno znovu použiť.

Minerálne kyseliny obsahujú určitý podiel vody a sú v danej reakčnej sústave nerozpustné, ulpievajú na stenach a dávajú nižšie výťažky produktu. Zlepšenie sa dosiahne fixovaním minerálnych kyselín na vhodnom nosiči v bezvodom stave. Postupuje sa tak, že napríklad kyselina fosforečná obsahujúca 15 % hm. vody sa naniesie na silikagél a vysuší pri teplote 160 až 180 °C. Množstvo kyseliny fosforečnej a zrnenie silikagélu sa musí určiť experimentálne s ohľadom na tú skutočnosť, aby nenastalo zníženie sypkosti katalyzátora. Osvedčila sa koncentrácia 50 % hm. kyseliny fosforečnej na silikagéli zrnienia 0,08 až 0,16 mm, pri zachovaní podmienky bezvodosti; ten má však silné hygroskopické vlastnosti, musí sa preto rýchlo navažovať a najúčinnnejšie je rýchlo ho preniesť do banky, ktorá je vopred vyhriata a okamžite zaliat rozpúšťadlom. Takto pripravený katalyzátor neulpieva na stenách banky a pri miešaní je dobre rozptýlený v zmesi a dáva vysoké výťažky oktanolov. Nedostatočné množstvo katalyzátora má za následok predĺženie reakčnej doby a dáva možnosť vzniku následných produktov.

Ukončenie reakcie je spravidla signalizované úplnou konverziou oktán-1,2-oxidu, čo tiež uľahčí izoláciu produktu, pričom v niektorých prípadoch špičkového obsahu produktu možno tento použiť prakticky bez ďalšej úpravy na daný účel.

V priebehu reakcie a hlavne po zreagovaní oktán-1,2-oxidu boli pozorované premeny vedľajších produktov reakcie, ako oktenoly a alkylovaný 1,3-dioxolán na želaný oktanal, čo mierne zvyšuje výťažky. Naopak, nie je vylúčená tvorba živíchnatých látok pri nevhodnej voľbe reakčných podmienok, najmä

predlžovaní reakčnej doby, čo sa prejaví žltnutím reakčnej zmesi. Pri teplotách do 120 °C je produkt v reakčnej sústave pomerne stály, čo umožňuje jeho destilačné oddelenie bez zvláštnych nárokov na operatívne vybavenie. V prípade, že sa pripravuje väčšie množstvo produktu, je vhodné pre lepšie zvládnutie tepelného režimu pridávať oktán-1,2-oxid po častiach.

Ako rozpúšťadlá sa najlepšie osvedčili dostupné uhľovodíky alebo ich zmesi, ktoré pri refluxovaní zabezpečujú bezvodosť systému; neosvedčili sa polárne rozpúšťadlá ako voda, éter, alkoholy, pretože prechádza do nich časť anorganickej kyseliny fixovanej na silikagéli.

Pri opätovnom použití katalyzátora po jeho odfiltrovaní z reakčnej sústavy sa dosiahne rovnaký výsledok, tiež priebeh reakcie je rovnaký. Opätovne použitý katalyzátor mierne sčerná, ale nestráca aktivitu a zachováva si pôvodnú zrnitosť a sypkosť. Tvorba živíc zapríčiňujúcich sčernanie a zlepovanie katalyzátora závisí na teplote a prípadnej prítomnosti alkénických nečistôt, ktoré polymerizujú na povrchu katalyzátora a ak ich vznikne väčšie množstvo, zlepujú častice katalyzátora.

Možnosti spôsobu podľa vynálezu sú ilustrované v nasledujúcich príkladoch:

Príklady 1 až 33

V trojhrdlej 250 ml Erlenmayerovej banke s magnetickým miešadlom s ohrevom, teplomerom, spätným chladičom a zaria dením na odber vzoriek sa zmieša katalyzátor, rozpúšťadlo a po vytemperovaní sa pridá izomérny oktán-1,2-oxid. Vzorku neutralizujeme vodným roztokom hydrouhličitanu sodného, vysušíme bezvodým síranom sodným, analyzujeme metódou GLC, vyhodnotíme metódou priamej kalibrácie.

Podmienky pokusov 1 až 33 a výsledkov analýz sú uvedené v tabuľke 1.

V pokusoch 1 až 25, kde bol použitý 2,4,4-trimetylpen-
tán-1,2-oxid, produkt reakcie obsahuje tieto látky:

oktanal = 2,4,4-trimethylpentanal,

oktenoly = 2,4,4-trimetyl-2-pentén-1-ol a

4,4-dimetyl-2-metylénpentan-1-ol,

alkylovaný 1,3-dioxolán = 2-/1,3,3-trimetylbutyl/-4-me-
tyl-4-/2,2-dimetyl-propyl/-
-1,3-dioxolán.

V pokusoch 26 až 33, kde bol použitý 2-etylhexán-1,2-
-oxid, produktom reakcie boli tieto látky:

oktanal = 2-ethylhexanal,

oktenoly = 2-butyl-2-butén-1-ol a

2-etyl-2-hexén-1-ol,

alkylový 1,3-dioxolán = 2-/1-ethylpentyl/-4-etyl-4-butyl-
-1,3-dioxolán.

V pokuse 9 bol použitý katalyzátor oddelený z pokusu 8 a
v pokuse 10 katalyzátor z pokusu 9.

V pokusoch 17, 25 a 33 tvoril katalyzátor kvapalnú hete-
rogennú fázu obmedzene miešateľnú s organickou kvapalnou fá-
zou.

Tabuľka 1

Izomerizácia izomérnych oktán-1,2-oxidov na izoméne oktánely

Pokus číslo	PRACOVNÉ PODMIENKY								ZLOŽENIE PRODUKTU				POZNÁMKA
	Druh izoméneho oktán-1,2-oxidu	Množstvo izoméneho oktán-1,2-oxidu g	Druh katalyzátora	Množstvo katalyzátora g	Druh rozpúšťadla	Množstvo rozpúšťadla ml	Teplota °C	Reakčný čas min	Oktanal	Oktény	Alkylovaný 1,3-dioxolán	Ostatné látky	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1		20		1,75		60	80	2	88,8	1,1	3,3	6,8	
2								5	91,0	1,0	2,7	5,3	
3								10	88,1	0,6	2,0	9,3	
4	2,4,4-trimetylpentan-1,2-oxid						98	2	97,1	0,5	1,5	0,9	
5								30	97,3	-	2,0	0,7	
6								60	82,9	2,9	8,4	5,8	
7				0,1	n-heptán			90	85,5	1,2	6,9	6,4	
8				1,1				2	95,3	1,9	0,5	2,2	
9		20						10	98,7	-	0,9	0,2	
10								30	98,7	-	0,5	0,8	

50 % hmot. H_3PO_4/SiO_2

Tabuľka 1 - 1. pokračovanie

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
11	2,4,4-trimethylpentán-1,2-oxid	20		0,3	cyklohexán	60	80	7	87,5	2,4	7,5	2,6	
12								25	88,7	2,7	7,1	1,5	
13								65	90,4	1,8	5,8	2,0	
14							120	2	97,7	-	1,8	0,5	
15								10	98,4	-	1,2	0,4	
16								60	97,9	-	1,3	0,8	
17				1,8			20	15	77,5	8,2	11,1	13,2	
18				0,5				10	48,4	7,9	24,4	19,3	
19				2,0			60	20	76,5	4,4	15,7	3,4	
20							80	2	84,4	4,0	8,7	2,9	
21	2,4,4-trimethylpentán-1,2-oxid							22	91,4	2,3	6,2	0,4	
22				1,0				2	82,8	3,4	6,2	7,6	
23								65	94,2	3,8	11,0	1,0	
24				0,3				60	78,6	2,6	10,3	18,5	
25				28,0			100	0,5	90,2	0,7	5,3	3,8	

Tabuľka 1 - 2. pokračovanie

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
26	20			1,75	n-heptán	60	98	2	73,9	1,4	6,7	18,0	
27								10	75,4	0,3	6,9	17,4	
28				2,0	xylén		138	2	70,0	3,9	12,0	14,1	
29				5,0	cyklohexán		80	1	74,3	3,5	1,6	20,6	
30								90	80,0	-	2,7	17,3	
31								1	77,1	-	-	22,9	
32				1,0	cyklohexán		80	2	28,4	8,0	19,5	44,1	
33				2,6			20	7	20,1	6,8	53,7	19,4	

2-ethylhexán-1,2-oxid

50 % H_2PO_4/SiO_2

50 % H_2SO_4/SiO_2

46 % H_2SO_4

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

224 913

Spôsob prípravy oktanôlov izomerizáciou oktán-1,2-oxidov za katalytického účinku minerálnej kyseliny vyznačený tým, že minerálna kyselina, s výhodou kyselina fosforečná alebo kyselina sírová, sa naniesie na silikagél a zbaví sprievodnej vody, pričom mólový pomer oktán 1,2-oxidu: minerálnej kyseline je 10:1 až 300:1, s výhodou 15:1, až 100:1 a izomerizácia prebieha pri teplote 20 až 150 °C, s výhodou 80 až 140 °C, za prítomnosti organického rozpúšťadla, ktorým je alkán, cyklán, aromát, alkylaromát alebo ich zmesi s počtom uhlíkových atómov v molekule rovnom 5 až 9, do 100 % konverzie oktán-1,2-oxidu.