



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 214 571

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B 1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 20 02 81
(21) PV 1240-81

(51) Int. Cl.³ B 01 J 23/28
//C 07 D 301/19

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 28 02 84

(75)
Autor vynálezu

OŠIN LEONID ANDREJEVIČ, MOSKVA,
BOBYLEV BORIS NIKOLAJEVIČ, JAROSLAVL,
ŠACHOVCEVA GALINA ALEXANDROVNA,
FEDOTOVA NINA ALEXEJEVNA,
KRASOTKINA BELLA JEVGENJEVNA, MOSKVA,
MELNIK LJUDMILA VJAČESLAVOVNA, JAROSLAVL (SSSR)

(54) Způsob výroby katalyzátoru obsahujícího molybden

Tento vynález se týká způsobu výroby katalyzátoru s obsahem molybdenu pro epoxidaci chlorolefinů.

Způsob spočívá v tom, že se reakce molybdenu s organickými hydroperoxidy provádí v přítomnosti alifatických alkoholů s 1 až 4 atomy uhlíku za teploty 20 až 100 °C, přičemž uvedená reakce se provádí v přítomnosti vody v množství 0,4 až 2,2 %, vztaženo na celkovou hmotnost složek směsi.

Vynález má použití při syntéze epoxidů.

Tento vynález se týká způsobu výroby katalyzátoru obsahujícího molybden.

Uvedené katalyzátory mají použití při syntéze epoxidů spočívající v epoxidaci olefinů nebo chlorolefinů organickými hydroperoxidy. Epoxidy jsou suroviny pro výrobu různých chemických sloučenin. Zvláště se používá epichlorhydrinu pro výrobu epoxidových pryskyřic s různými vlastnostmi a glycerinu. Methylepichlorhydrinu se používá pro výrobu epoxidových a iontoměničných pryskyřic.

Až dosud brání rozšíření výroby epoxidových pryskyřic to, že se při stávající metodě jejich syntézy - chlorhydrinové metodě - tvoří velké množství odpadních vod.

Perspektivní metodou syntézy epoxidů, při které se netvoří žádné odpadní vody, je metoda katalytické epoxidace olefinů a chlorolefinů. Ukazatelem tohoto postupu je především aktivita vybraného katalyzátoru. Katalyzátory obsahující molybden jsou zvláště účinné pro epoxidaci nenasyčených sloučenin.

Je znám způsob výroby katalyzátorů obsahujících molybden (US patentový spis č. 3 507 809 z roku 1970).

Tento způsob spočívá v reakci molybdenu nebo jeho oxidů, hydroxidů nebo hydroxychloridů nebo jiných sloučenin molybdenu s rozpouštědly - alkoholy, ketoalkoholy, ketony nebo diketony za teploty 25 až 200 °C. Katalyzátoru se používá bez jeho izolace z přebytečného rozpouštědla, které se použilo při jeho výrobě.

Je znám způsob výroby katalyzátorů obsahujících molybden, který spočívá v reakci molybdenu s peroxidy nebo organickými hydroperoxidy za přítomnosti alifatických alkoholů obsahujících 1 až 4 atomy uhlíku. Uvedená reakce se provádí za teploty 20 až 100 °C (francouzský patentový spis 1 515 951 z roku 1968).

Oba způsoby výroby katalyzátoru se vyznačují jednoduchou technologií a dostupností molybdenové složky a jiných reagensů. Katalyzátory získané podle těchto způsobů mají dostačující aktivitu pouze při epoxidaci vysoce reaktivních olefinů, například propylenu, 1-oktenu a jiných olefinů, které neobsahují halogeny a jiné skupiny působící jako akceptory elektronů, které podstatně snižují reaktivitu nenasyčených sloučenin. Při použití těchto katalyzátorů k epoxidačním reakcím chlorolefinů, například allylchloridu nebo methallylchloridu, je jejich reaktivita zřetelně nižší než u olefinů v důsledku obsaženého atomu chlóru. Selektivita postupu na epichlorhydrin nebo methylepichlorhydrin je nejvýše 35 až 40 %, vztaženo na zreagovaný hydroperoxid.

Úkolem tohoto vynálezu je vyvinout takový způsob výroby katalyzátoru obsahujícího molybden, který umožní získat katalyzátor s význačně vyšší aktivitou při epoxidaci chlorolefinů.

Tento úkol je vyřešen tím, že se způsobem podle vynálezu vyrábí katalyzátor obsahující molybden pro epoxidaci chlorolefinů, přičemž se nechá reagovat molybden s organickými hydroperoxidy v přítomnosti alifatických alkoholů s 1 až 4 atomy uhlíku za teploty 20 až 100 °C, kde uvedená reakce podle vynálezu se provádí v přítomnosti vody v množství 0,4 až 2,2 %, vztaženo na celkovou hmotnost složek směsi.

Jako organické hydroperoxidy mohou přicházet v úvahu alifatické, cykloalifatické a aromatické hydroperoxidy.

Ve směsi hydroperoxidu s alkoholem se rozpouští molybden za uvedené teploty v nepřítomnosti vody velmi pomalu. Stupeň rozkladu organického hydroperoxidu je vysoký, což způsobuje vzestup spotřeby hydroperoxidu. Kromě toho je katalyzátor získaný za těchto podmínek, a to získaný v nepřítomnosti vody, mále účinný. Výroba katalyzátoru za přítomnosti vody v množství 0,4 až 2,2 %, vztaženo na celkovou hmotnost složek směsi, se urychlí, stupeň rozkladu hydroperoxidu se sníží a aktivita katalyzátoru vzroste. Při obsahu vody ve výchozí směsi nad 2,2 % se aktivita získaného katalyzátoru podstatně sníží a vzroste stupeň rozkladu hydroperoxidu. Teplota při způsobu výroby katalyzátoru ovlivňuje rychlost rozpouštění molybdenu. Při zvýšení teploty je rychlost rozpouštění molybdenu větší. Za účelem provedení postupu zbaveného nebezpečí je však vzrůst teploty nad 100 °C neúčelný.

Použití vody v množství 0,4 až 2,2 %, vztaženo na celkovou hmotnost složek směsi, při způsobu výroby katalyzátoru obsahujícího molybden podle vynálezu umožňuje, aby se doba výroby katalyzátoru zkrátila z 20 hodin na 0,4 až 3 hodiny, podstatně se snížil stupeň rozkladu hydroperoxidu a zvětšila se aktivita katalyzátoru. Díky zvýšení aktivity katalyzátoru se epoxidace chlorelefinů stává rentabilní.

Způsob výroby katalyzátoru obsahujícího molybden je z technologického hlediska jednoduchý a provádí se jak je uvedeno dále.

Do banky opatřené čtyřmi hrdly a vybavené zpětným chladičem, míchadlem a teploměrem, se vnese organický hydroperoxid, alifatický alkohol a molybden. Banka se umístí na vodní lázni. Obsah banky se za neustálého míchání zahřívá na potřebnou teplotu. Žádaná teplota se udržuje pomocí regulátoru napětí. Způsob se provádí až do úplného rozpuštění molybdenu. Získaný roztok katalyzátoru se analyzuje na obsah peroxidu jodometrickou metodou a na obsah molybdenu, který se stanoví spektrometricky.

Pro lepší porozumění tomuto vynálezu jsou dále uvedeny konkrétní příklady.

Příklad 1

Do banky se čtyřmi hrdly opatřené zpětným chladičem, míchadlem a teploměrem se vnese 37,5 g terc.-butylhydroperoxidu, 18,5 g ethylalkoholu a 0,055 g molybdenu. Banka se umístí na vodní lázni a zahřívá na teplotu 55 °C za stálého míchání až do úplného rozpuštění molybdenu. Získá se roztok katalyzátoru, který obsahuje 0,1 % hmotnostního molybdenu.

Příklad 2

Do banky se čtyřmi hrdly opatřené zpětným chladičem, míchadlem a teploměrem se vnese 37,5 g terc.-butylhydroperoxidu, 18,8 g terc.-butylalkoholu, 0,177 g molybdenu a 0,24 g vody. Banka se umístí na vodní lázni a zahřívá na teplotu 55 °C za stálého míchání až do úplného rozpuštění molybdenu. Získá se roztok katalyzátoru, který obsahuje 0,2 % hmotnostního molybdenu.

Podle metody popsané v příkladě 2 se vyrobí katalyzátory obsahující molybden v přítomnosti různého množství složek a za různých teplot.

Podmínky výroby katalyzátorů a výsledky analýz získaných katalyzátorů jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Obsah složek ve výchozí směsi, g					Doba vý- reby ka- talyzá- toru, h	Teplota, °C	Procentuální hodnota roz- kladu hydro- peroxidu, %	Obsah me- lybdenu v ka- talyzátoru, % hmot.
terc.- butyl- hydro- peroxid	terc.- butyl- alkohol	molybden	voda					
			g	%				
37,5	18,5	0,055	-	-	20,0	55	32,0	0,100
37,5	18,6	0,100	0,11	0,2	10,0	55	19,6	0,185
37,5	18,8	0,177	0,24	0,4	3,7	55	15,2	0,200
15,8	9,3	0,046	0,27	1,0	2,5	55	2,5	0,230
38,8	20,5	0,112	1,42	2,2	1,75	55	6,3	0,200
20,8	8,3	0,062	1,30	4,2	0,40	55	11,0	0,210
15,6	9,5	0,045	0,22	1,0	20,0	20	0,5	0,220
15,9	9,2	0,048	0,21	1,0	0,20	100	10,5	0,230

Z uvedených údajů je zřejmé, že v případě nepřítomnosti vody, je doba výroby katalyzátoru a stupeň rozkladu hydroperoxidu podstatně větší, než při výrobě katalyzátoru v přítomnosti vody.

Příklady 3 až 6

Metodou popsanou v příkladě 1 se v přítomnosti různých hydroperoxidů, různých alifatických alkoholů s 1 až 4 atomy uhlíku a při různých teplotách vyrobí molybdenové katalyzátory.

Podmínky pro výrobu katalyzátorů a výsledky analýz konečného produktu jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

Pří- klad čís.	Hydroperoxid	Alkohol	Obsah složek ve výchozí směsi, g					Doba výre- by ka- taly- záteru, h	Teple- ta, °C	Obsah me- lybdenu v hotevém katalyzá- toru, % hmot.
			Hydro- pere- xid	Alke- hol	molyb- den	voda g	%			
3	terc.-butyl-hydroperoxid	methy- l-alkohol	20,0	9,0	0,07	0,43	1,45	1,2	50	0,23
4	terc.-butyl-hydroperoxid	terc.- butyl- alkohol	20,4	9,0	0,06	0,40	1,34	1,5	65	0,20
5	ethyl-benzen-hydroperoxid	ethyl- alkohol	20,6	9,0	0,05	0,30	1,0	1,0	45	0,17
6	cyklodekan-hydroperoxid	propyl- alkohol	20,0	9,0	0,065	0,35	1,2	1,5	50	0,22

V přítomnosti katalyzátorů vyrobených popsáním způsobem se provádí epoxidace chlorolefinů organickým hydroperoxidem.

Epoxidace se provádí v reaktoru o objemu 50 cm³ vybaveném termoelementem a pláštěm, kterým cirkuluje medium přenášející teplo.

Do reaktoru se vnese allylchlorid nebo methallylchlorid, organický hydroperoxid a katalyzátor. Reakce se provádí za teploty 90 až 100 °C pod dobu 30 až 60 minut.

Po ukončení reakce se zařízení rychle ochladí, reakční produkt vyjme a analyzuje.

Pokusné podmínky pro epoxidaci chlorolefinů a výsledky pokusů jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Příklad	Chlorolefin	Hydroperoxid	Obsah složek ve výchozí směsi		
			Chlorolefin,	Hydroperoxid,	Molybden,
			g	g	atom Mo mol hydroperoxidu
1	2	3	4	5	6
1	allylchlorid	terc.-butyl- hydroperoxid	25,5	5,0	$3 \cdot 10^{-3}$
2	- " -	- " -	25,5	5,0	$3 \cdot 10^{-3}$
3	- " -	- " -	25,5	5,0	$3 \cdot 10^{-3}$
4	- " -	- " -	25,5	5,0	$3 \cdot 10^{-3}$
5	- " -	- " -	25,5	5,0	$3 \cdot 10^{-3}$
6	- " -	- " -	25,5	5,0	$3 \cdot 10^{-3}$
7	methallyl- chlorid	- " -	25,5	3,0	$3 \cdot 10^{-3}$
8	- " -	ethylbenzen- hydroperoxid	25,5	3,0	$3 \cdot 10^{-3}$

Tabulka 3 - pokračování

Příklad čís.	Množství vody přidá- vané při vý- robě kataly- zátoru, %	Teplota epoxidace, °C	Doba epoxi- dace, min.	Stupeň kon- verze hydro- peroxidu, %	Selektivita postupu, vztaheno na nasazený hydroperoxid, %
7	8	9	10	11	12
1	-	100	60	70,0	36,5
2	0,2	100	60	80,0	50,0
3	0,4	100	60	91,0	59,0
4	1,0	100	60	93,0	70,0
5	2,2	100	60	86,0	61,0
6	4,2	100	60	79,0	59,0
7	2,0	90	30	92,0	49,0
8	1,0	90	30	80,0	40,0

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby katalyzátoru obsahujícího molybden pro epoxidaci chlorolefinů, reakcí molybdenu s organickými hydroperoxidy v přítomnosti alifatických alkoholů s 1 až 4 atomy uhlíku za teploty 20 až 100 °C, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti vody v množství 0,4 až 2,2 %, vztaženo na celkovou hmotnost složek směsi.