



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

259391
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 49/00

(22) Prihlášené 10 06 87
(21) (PV 5154-86.C)

(40) Zverejnené 15 03 88

(45) Vydané 15 03 89

(75)
Autor vynálezu

ČAMAJ VLADIMÍR ing., PRIEVIDZA, VALKO LADISLAV prof. ing. DrSc.,
BRATISLAVA, POLIEVKA MILAN ing. ČSc., KRÁĽ BOHUMIL ing. ČSc.,
PRIEVIDZA, MINAROVÝCH MIROSLAV, BRATISLAVA,
ŠŤŤ JÁN, SKAČANY

(54) Spôsob prípravy monoaduktu acetylénu s izopropylalkoholom fotochemickou syntézou

1

2

Rieši sa spôsob prípravy monoaduktu acetylénu s izopropylalkoholom fotochemicky iniciovanou radikálovou adíciou za prítomnosti 0,1 až 10 % mól. acetónu ako UV senzibilizátora, tlaku 0 až 1 MPa acetylénu uskutočňovaný expozíciou homogénnej reakčnej zmesi cirkulujúcej v tenkej vrstve okolo zdroja UV žiarenia v reakčnom čase umožňujúc niekoľkonásobné zvýšenie selektivity tvorby monoaduktu. Postup je možné využiť ako nový spôsob výroby dimetylvínylkarbonylu.

Vynález sa týka spôsobu prípravy mono-
duktu acetylénu s izopropylalkoholom fo-
tochemicky iniciovanou reakciou acetylénu
s izopropylalkoholom za prítomnosti 0,1 až
10 % mól. acetónu ako absorbenta UV žia-
renia, tlaku acetylénu 0 až 1 MPa ožarova-
ním homogénnej reakčnej zmesi cirkulujú-
cej v tenkej vrstve okolo zdroja UV žia-
renia vhodnej intenzity a spektrálnej charak-
teristiky.

Príprava uvedených aduktov acetylénu s
izopropylalkoholom bola v patentovej lite-
ratúre publikovaná v roku 1967 v pat. USA
3 304 277 a s danou problematikou sa aj
neskôr zaoberá iba niekoľko autorov v od-
bornej literatúre. Všetky publikované spô-
soby prípravy novej C—C väzby fotoche-
micky a voľnoradikálovo iniciovanej adície
alkoholov na acetylén sa vyznačujú nese-
lektivitou a veľmi nízkymi výťažkami pro-
duktov.

Reakcie prebiehajú vo fázovo heterogen-
nom systéme disperzie plyn — kvapalina,
čo spôsobuje nedefinovateľnosť chemického
mechanizmu reakcie. Pri príprave reakč-
ných zmesí sa vychádza z veľkého prebytku
UV absorbenta, čo spôsobuje pestrosť voľ-
noradikálových reakcií už v iniciačnej pe-
rióde alebo z neprítomnosti UV senzibilizá-
tora, čo vedie k nedostatočnému využivaniu
UV žiarenia a spomaleniu rýchlosti reakcií.
V prácach nie je vyhodnotený vplyv inten-
zity žiarenia absorbovaného v reakčnom sy-
stéme na selektivitu tvorby mono- a poly-
aduktov acetylénu s izopropylal-
koholom. Uvedený spôsob prípravy aduktov
acetylénu s alkoholmi vedie k náhrade kla-
sického dvojstupňového spôsobu prípravy
týchto aduktov etynyláciou karbonylových
zlúčenín s následnou selektívnou hydroge-
náciou alkínalkoholov na alkénalkoholy,
ktorý je už priemyselne zvládnutý.

Spôsob prípravy adičných produktov C_2H_2
s IPA (US pat. 3 304 247) popisuje reakciu
IPA s C_2H_2 a jeho zlúčeninami za teploty 30
až 80 °C a reakčný čas 1 až 5 hodín v prí-
tomnosti UV senzibilizátora. Reakcia sa u-
skutočňovala v pyrexovom ponornom type
reaktora temperovaného vonkajším dupliká-
torom. Ako zdroj UV žiarenia bola použitá
450 W ortuťová výbojka. Do reaktora bolo
nasadené 963 ml (12,5 mólu) izopropylal-
koholu (IPA) a 88 ml (1,2 mólu) acetónu a-
ko UV senzibilizátora. Acetylén bol privá-
dzaný do reaktora rýchlosťou 0,5 l·min⁻¹
a účinne rozptyľovaný. Reakčná zmes bola
ožarovaná 3 hodiny za teploty 28 °C pričom
bolo získané 21 g 2-metyl-3-buten-2-olu
(DVK) (2,5 % hmot.) a 30 g (3,6 % hmot.)
2,5-dimetyl-2,5-hexándiolu. Množstvo UV sen-
zibilizátora nie je považované za kritické,
hoci za optimálne sa považuje 0,08 dielu a-
cetónu na 1 diel izopropylalkoholu.

Obdobný spôsob prípravy acetylénových
aduktov (US pat. 3 352 929) avšak voľnoradikálo-
vou iniciáciou peroxidmi využíva vyš-

šie teploty a tlaky acetylénu. Tento spôsob
je výťažkami rovnocenný UV žiarením ini-
ciovanému systému. Ako vedľajšie produk-
ty voči DVK a dimetylhexándiolu vznikajú
nízkomolekulové teloméry acetylénu, kto-
rých tvorba je tiež iniciovaná izopropylal-
koholovými radikálmi. Tvorba DVK je u-
prednostňovaná nižšími tlakmi. Vyššie tla-
ky acetylénu uprednostňujú tvorbu diolu.
Produkty sa získavajú postupným oddesti-
lovávaním nezreagovaných surovín.

Kinetickú štúdiu acetónom senzibilizova-
nej fotoadície vybraných rozpúšťadiel na
acetylén predstavuje (Cand. J. of Chem. 45,
3 209, 1967). Ako rozpúšťadlá boli použité
látky cyklohexán, etanol, dietyléster ace-
tón, 2-metyltetrahydrofuran. Zmerané boli
rozpustnosti acetylénu, kvantový výťažok
produktu a rýchlostné konštanty tvorby vi-
nylových aduktov. Práca poukazuje na to,
že hlavný produkt vinylderivát rozpúšťadla
lineárne narastá počas iniciačnej periódy,
ale smeruje k úbytku, ak je reakcia vedená
do viac ako niekoľkých percent produktu.
Úbytok je spôsobený sekundárnou reakciou
produktu s voľnými radikálmi. Adícia pre-
biehala za atmosferického tlaku pri teplo-
te 25 °C v reaktore s vonkajším zdrojom UV
žiarenia.

Priama fotoadícia acetylénu a jeho deri-
vátov na izopropylalkohol je predmetom
štúdie (Žur. org. chimii 9, 1 606, 1973). V
práci je porovnaná priama i acetónom sen-
zibilizovaná fotochemicky iniciovaná adícia
acetylénu a jeho derivátov na izopropylal-
kohol voči priamej i senzibilizovanej adícii
vybraných olefinov, ako etylén a 1-hexén.
Reakcia bola uskutočnená vo valcovitom
sklenom reaktore s účinným rozptyľovačom
acetylénu. Vo vnútri reaktora bola umiest-
nená 375 W ortuťová výbojka vysokotlaká,
chránená plášťom s vysokokvalitného kre-
meňa, chladená cirkulujúcou vodou. Hrúb-
ka reakčnej vrstvy v pracovnej časti zaria-
denia bola 8 mm. Teplota sa udržiavala pri
18—20 °C. Rýchlosť prebublávania acety-
lénu bola 200 ml/min. Pri priamej fotoadí-
cii izopropylalkoholu na acetylén sa za 3
hodiny expozíciou 500 ml izopropylalkoho-
lu získalo 3,8 g (0,96 % hmot.) 2-metyl-3-
butén-2-olu a 0,5 g (0,13 % hmot.) 2,5-di-
metyl-2,5-hexándiolu.

Pri acetónom senzibilizovanej fotoadícii
sa expozíciou zmesi 500 ml izopropylalkoho-
lu a 50 ml acetónu počas 3 hodín za stále-
ho prebublávania acetylénu získalo 11,8 g
(2,6 % hmot.) 2-metyl-3-buten-2-olu a 31 g
(7,2 % hmot.) 2,5-dimetyl-2,5-hexándiolu.

Pri predĺžení expozície do 8 hodín sa vý-
ťažok karbinolu ustáli na 14,4 g (3,3 %) a
diolu vzrástol na 55 g (12,7 % hmot.). Pri
pokusoch bol acetylén zbavený acetónu vy-
mrazovaním a vypieraný v konc. H_2SO_4 a
líhu. Bolo zistené, že v 5. až 7. hodine do-
sahuje konc. karbinolu maximum a postup-
ne sa znižuje na úkor sekundárnej reakcie.

Tvoriaci sa olefín nespôsobuje dezaktiváciu UV žiarením excitovaných molekúl. V práci bol navrhnutý mechanizmus procesu. Proces acetónom senzibilizovanej reakcie sa považuje v dôsledku vysokej koncentrácie 2-hydroxyizopropyllových radikálov počas expozície za neselektívny, pretože už počas indukčnej periódy vzniká veľké množstvo diolu. Pri priamej fotoadícii acetylénu na izopropylalkohol v dôsledku nízkej extinkcie acetylénu v UV oblasti je nízka i konc. ketylradikálov a následne sa tvoriaceho diolu. Tento spôsob prípravy označujú autori za technologicky vhodný.

Nevýhody uvedených postupov sa odstraňujú spôsobom podľa tohto vynálezu, pri ktorom sa spôsob prípravy monoaduktu acetylénu s izopropylalkoholom fotochemicky iniciovanou reakciou acetylénu s izopropylalkoholom za prítomnosti 0,1 až 10 % mól. acetónu ako absorbenta UV žiarenia, tlaku acetylénu 0 až 1 MPa expozíciou homogénnej reakčnej zmesi cirkulujúcej v tenkej vrstve okolo zdroja UV žiarenia vhodnej intenzity a spektrálnej charakteristiky žiarenia uskutočňuje tak, že reakcia prebieha ožarovaním reakčnej zmesi za reakčný čas, v ktorom selektivita tvorby DVK X_{SDVK} 90 % a kvantový výťažok DVK O_{DVK} 10.

Výhoda postupu podľa vynálezu je v tom, že vymedzením kritickej koncentrácie UV absorbenta a maximálnej hrúbky ožarovanej vrstvy sa stane pohlcovanie UV žiarenia rovnomerné v celom objeme reaktora. Tým nedochádza k lokálnej absorpcii UV žiarenia v tenkej vrstve na stenách reaktora bližších k zdroju UV žiarenia a tým aj lokálnemu prebytku 2-hydroxyizopropyllových radikálov oproti rozpustenému acetylénu.

Ďalšou výhodou s podstatným významom je vymedzenie intenzity žiarenia absorbovaného v jednotkovom objeme reakčnej zmesi v medziach $1 \cdot 10^{17}$ až $1 \cdot 10^{19}$ kvánt/s dm^3 v rozsahu vlnových dĺžok 253,7 až 320 nm z dôvodu známej účasti kvánt žiarenia na chemizme procesu excitácie a fotoredukcie karbonylovej zlúčeniny. Významný vplyv intenzity žiarenia absorbovaného v systéme potvrdzuje reťazový mechanizmus adície 2-hydroxyizopropyllového radikálu na acetylén. Z reťazového charakteru vyplýva vysoký kvantový výťažok o 10, čo má kladný vplyv na energetické náklady iniciálnej energie.

Zvolené kritické hodnoty reakčnej teploty neovplyvňujú primárne fotochemické deje medzi UV žiarením a absorbentom UV žiarenia, ale sa optimálnym rozmedzím, kedy je už rýchlosť abstrakcie vodíka z izopropylalkoholu excitovaným senzibilizátorom dostatočne vysoká. Ďalšia výrazná výhoda prípravy aduktov acetylénu s izopropylalkoholom spočíva v tom, že zariadenie umožňuje pracovnými tlakmi 0 až 1 MPa C_2H_2 zvýšiť koncentráciu acetylénu v reakč-

nej zmesi. Keďže predmetná adícia je reakciou prvého poriadku vzhľadom na acetylén, vyššia koncentrácia acetylénu zvyšuje v prvých hodinách procesu selektivitu tvorby dimetylvinylkarbinolu a rýchlosť tvorby monoaduktu v prvých hodinách procesu.

Výhodou je i oddelenie absorpcie acetylénu v samostatnom funkčnom zariadení od reakčného priestoru. Reakčná zmes prichádzajúca do priestoru expozície UV žiarením je homogénnou kvapalnou zmesou reaktantov na rozdiel od disperzií u doteraz známych postupov. To umožňuje definovateľnosť procesu fotoredukcie karbonylového senzibilizátora v kvapalnej fáze a odstraňuje pestrosť primárnych fotochemických pochodov v plynnej fáze.

Technologický postup osvetľujúci podstatu vynálezu je schematicky znázornený na obrázku.

Do aparatury sa vsadí reakčná zmes izopropylalkoholu a senzibilizátora cez ventil 1 tak, že reaktor 2 je zaplnený a systém zložený z reaktora a absorbéra 3 umožňuje cirkuláciu čerpadlom 4 s meniteľným výkonom. Reaktor pozostáva z reakčnej expozičnej zóny 5, temperačnej a filtračnej zóny 6 a zdroja UV žiarenia dostatočného výkonu 7, ktorým sú ortuťové vhodnej intenzity UV žiarenia a spektrálnej charakteristiky.

Voľbu tlaku acetylénu umožňuje redukčný ventil 8 na acetylénovej tlakovej fľaši. Z bezpečnostných dôvodov a z potreby inertizácie pred a po skončení procesu je paralelne s acetylénom privádzaný dusík cez redukčný ventil 9. Temperačná zóna je napojená na termostat 10.

Cirkulačný systém je doplnený jedným prídavným tlakovým čerpadlom 11 na prívod reaktantov počas procesu. Po naplnení systému reaktantami sa 1 hodinovým prefukovaním acetylénom odstráni rozpustný kyslík. Acetylén sa od acetónu čistí vymrazovaním v práčke 12 s následnou adsorpciou na vrstve alumíny 13. Acetylén z aparatury je odvádzaný cez vymrazovač 14 a ventil 15 od odťahu digestora. Voľbou reakčných podmienok je proces modulovaný k žiadaným aduktom.

Príklad 1

Do aparatury schematicky znázornenej na obrázku bolo vsadené 650 g izopropylalkoholu a 13,4 g acetónu. Za stálej cirkulácie reaktantov bola zmes sytená počas 1 hod. acetylén. Reakčná zmes po 1 h ožarovaní MPa a teplote reakčnej zmesi 20 °C. Po nasýtení bol zapnutý zdroj UV žiarenia s intenzitou žiarenia pohlteného v jednotkovom objeme $4 \cdot 10^{18}$ kvánt/s dm^3 v oblasti 253,7 až 320 nm. Za ustálenej cirkulácie bol redukčným ventilom dopĺňaný spotrebovaný acetylén. Reakčná zmes po 1 h ožarovaní obsahovala 2,15 % hmot. 2-metyl-2-butén-3-

-olu a 0,15 % hmot. vyšších polyaduktov. Po 3 hod. ožarovania sa obsah DVK zvýšil na 4,6 % a vyšších polyaduktov na 1,6 %. Po 7 hod. ožarovania sa obsah DVK ustálil na 6,5 % hmot. a obsah vyšších polyaduktov sa neustále zvyšoval.

Príklad 2

Do aparatury podľa schémy bolo vsadené 650 g IPA a 0,65 g acetónu. Podľa postupu uvedenom v bode 1 sa po 1 hod. ožarovaní získalo 0,5 % hmot. DVK so 100 % selektivitou, po 3 hod. ožarovania 1,2 % DVK a 0,05 % vyšších polyaduktov a po 7 hod. sa získalo 1,8 % DVK a 0,25 % vyšších polyaduktov.

Príklad 3

Do aparatury podľa schémy bolo vsadené 650 g IPA, 65 g acetónu. Za stálej cirkulácie reaktantov bola zmes sýtená počas 1 hod. acetylénom pri atmosférickom tlaku a teplote 20 °C. Po nasýtení bol zapnutý zdroj UV žiarenia s intenzitou žiarenia pohlteného v jednotkovom objeme $1 \cdot 10^{19}$ kvánt/s dm^3 v oblasti 253,7 až 320 nm. Za neustá-

lej cirkulácie bol doplnený spotrebovaný acetylén stálym prietokom 200 m^3/min . acetylénu cez absorbér. Reakčná zmes po 1 hod. ožarovaní obsahovala 2,2 % hmot. DVK a 3 % hmot. vyšších polyaduktov. Po 3 hod. 3,1 % hmot. DVK a 7,2 % hmot. vyšších polyaduktov. Po 3 hod. v reaktore z rozto-ku vypadávali pevné častice vyšších polyaduktov acetylénu s izopropylalkoholom.

Príklad 4

Do aparatury podľa schémy bolo vsadené 650 g IPA a 13,4 g acetónu. Za stálej cirkulácie reaktantov bola zmes sýtená počas 1 hod. acetylénom za tlaku 0,3 MPa a teplote 20 °C. Potom bola zmes ožarovaná zdrojom UV žiarenia s intenzitou žiarenia pohlteného v jednotkovom objeme $3,5 \cdot 10^{17}$ kvánt/s dm^3 v oblasti 253,7 až 320 nm. Za ustálenej cirkulácie bol redukčným ventilom dopĺňaný spotrebovaný acetylén. Reakčná zmes po 1 hod. ožarovaní obsahovala 1,08 % hmot. DVK a pri 100 % selektivitě po 3 hod. ožarovania 2,2 % DVK a 0,1 % vyšších polyaduktov a po 7 hod. ožarovania 2,5 % DVK a 0,33 % vyšších polyaduktov.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy monoaduktu acetylénu s izopropylalkoholom fotochemickou syntézou reakciou acetylénu s izopropylalkoholom vyznačujúci sa tým, že reakcia prebieha za prítomnosti 0,1 až 10 % mólových acetónu ako absorbenta UV žiarenia, tlaku 0 až 1 MPa acetylénu, ožarovaním homo-

génnej rekčnej zmesi cirkulujúcej v tenkej vrstve okolo zdroja UV žiarenia intenzity $1 \cdot 10^{17}$ až $1 \cdot 10^{19}$ kvánt/s dm^3 v rozsahu vlnových dĺžok 253,7 až 320 nm za reakčný čas, pri ktorom selektivita tvorby DVK je väčšia ako 90 % a kvantový výťažok DVK je väčší ako 10.

