



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

227710

(11) (B1)

(22) Prihlásené 21 04 81
(21) (PV 2988-81)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 69/16

(40) Zverejnené 15 09 83

(45) Vydané 15 05 86

(75)
Autor vynálezu

VOJTČO JÁN ing. CSc., HRUŠOVSKÝ MIKULÁŠ prof. dr. ing. DrSc.,
ČIHOVÁ MILINA ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy vicinálnych glykol-diacetátov a monoacetátov oxidáciou
alkénov

Vynález sa týka spôsobu prípravy vicinálnych glykol-diacetátov a monoacetátov oxidáciou alkénov.

Z literatúry je známe, že oxidovať alkénické uhľovodíky na glykolacetáty je možné za rôznych podmienok.

Tak oxidáciou alkénov molekulárnym kyslíkom, za prítomnosti karboxylovej kyseliny a esteru kyseliny o-titaničitej s nízkomolekulovým alkoholom vznikajú estery vicinálnych glykolov. (NSR pat. 2 636 670 /1978/.)

Etylén je možno oxyesterifikovať na mono- a diacetáty v prítomnosti Pd katalyzátora, (Mateides A. Katalytická oxidácia alkénov na glykolové estery. Kand. dizert. práca, Nováky 1979).

Vznik glykolmono- a diacetátov sa popisuje aj v ďalších prácach, a to za použitia tálitných (US. pat. 2 530 923 /1962/), za prítomnosti acetátov Ce^{III} a Ce^{IV} (US. pat. číslo 3 542 857 /1970/): za prítomnosti octanu Mn a KJ (NSR pat. 1 931 563 /1970/): za použitia N,N-dimetylformamidu ako rozpúšťadla oxyesterifikáciou v prítomnosti paládia (Oxyesterifikácie 1-alkénov, Výsk. správa VÚP Nováky /1970/).

Uvedené nedostatky sú odstránené u spôsobu prípravy glykol diacetátov a monoacetátov oxidáciou lineárnych, rozvetvených alebo cyklických alkénov elementárnym kyslíkom alebo vzduchom, prípadne ich zmesou v prítomnosti karboxylovej kyseliny ako rozpúšťadla, za zvýšeného tlaku, ktorého podstatou je, že oxidácia alkénov lineárnych, rozvetvených alebo cyklických s počtom päť až štrnásť uhlíkov sa uskutočňuje pri teplotách 130 až 180 °C, tlaku

aspoň 0,4 MPa a ako rozpúšťadlo sa použije kyselina octová, alebo acetanhydrid alebo ich zmes, a to v pomere 0,1 až 100:100 až 0,1.

Oxidáciu alkénov rôznej štruktúry, a to lineárnych alebo cyklických v kyseline octovej ako rozpúšťadle elementárnym kyslíkom, resp. vzduchom je možné uskutočňovať bez prítomnosti katalyzátora, čiste termicky, čo predstavuje značné zjednodušenie a zefektívnenie celého procesu.

Výhody uvedeného spôsobu spočívajú v tom, že nie je potrebné používať relatívne drahé katalyzátory, ktoré sú homogénneho charakteru. Okrem toho pro používaní acetátov prechodných kovov ako katalyzátorov, vypadáva v priebehu oxidácie 1-alkénov obvykle tuhá fáza, tvorená v podstate oxidmi kovov prechodného mocenstva, ktoré sa usadzujú na rozhraní fáz a sťažujú izoláciu a delenie reakčných produktov.

V postupe podľa tohto vynálezu sa na oxidáciu alkénov používa roztok príslušného alkénu v kyseline octovej, pri teplotách 130 až 180 °C a tlaku elementárneho kyslíka 0,4 až 1,2 MPa. Za použitia vzduchu sa príslušný celkový tlak zvýši, aby parciálne tlaky kyslíka boli približne v uvedenom intervale. Zvýšenie tlaku priaznivo vplyva na oxidáciu, ale zvyšuje nároky na energetičnosť procesu a konštrukciu oxidačného reaktora.

Ako rozpúšťadlo okrem kyseliny octovej je možné použiť i acetanhydrid, resp. jeho zmesi s kyselinou octovou s malým množstvom vody.

Reakcia sa uskutočňuje v tlakovom sklenenom reaktore tvaru ampule, o objeme cca 7,5 cm³, opatrenej tlakovou kapilárou pre prívod kyslíka, resp. vzduchu pod konštantným tlakom. Ampule sú uložené v izotermicky vyhrievanom duralovom bloku, umiestnenom v trepacom zariadení, s regulovateľným počtom kmitov v intervale 0 až 500 min⁻¹.

Predmet vynálezu je opísaný v príkladoch prevedenia.

P r í k l a d 1

Do tlakového skleneného reaktora tvaru ampule o objeme približne 7,5 cm³, opatrenom tlakovou kapilárou pre prívod kyslíka, resp. vzduchu sa vložilo 8.10⁻³ mólu 1-hepténu a 5,75.10⁻² mólu kyseliny octovej. Teplota bola 150 °C, tlak kyslíka 0,8 MPa. Po reakčnom čase 3 h bola konverzia 1-hepténu 16,7 % hmotnostných na zmes prevažne glykolmono- a diacetátov.

P r í k l a d 2

Za podmienok a v zariadení ako v príklade 1, sa ako násada do reaktora vložilo 8.10⁻³ mólu 2,4,4-trimetyl-1-penténu a 5,75.10⁻² mólu kyseliny octovej. Konverzia 2,4,4-trimetyl-1-penténu na zmes prevažne glykolmono- a diacetátov bola po 3 h 25,1 % hmotnostných.

P r í k l a d 3

Za podmienok a v zariadení ako v príklade 1 sa ako násada do reaktora vložilo 8.10⁻³ mólu cyklohexénu a 5,75.10⁻² mólu kyseliny octovej. Konverzia cyklohexénu na zmes prevažne glykolmono- a diacetátov bola po 3 h 34,9 % hmotnostných.

P r í k l a d 4

Za podmienok a v zariadení ako v príklade 1, len teplota oxidácie bola 130 °C, sa vložilo do reaktora $8 \cdot 10^{-3}$ mólu 1-hepténu a $5,75 \cdot 10^{-2}$ mólu kyseliny octovej. Konverzia 1-hepténu na zmes glykolmono- a diacetátov bola po 3 h 13,8 % hmot.

P r í k l a d 5

Za podmienok ako v príklade 1, len teplota oxidácie bola 180 °C, sa vložilo do reaktora $8 \cdot 10^{-3}$ mólu 1-hepténu a $5,75 \cdot 10^{-2}$ mólu kyseliny octovej. Konverzia 1-hepténu za týchto podmienok po 3 h na zmes prevažne glykolmono- a diacetátov bola 19,9 % hmot.

P r í k l a d 6

Za podmienok a v zariadení ako v príklade 1 sa do reaktora vložilo $8 \cdot 10^{-3}$ mólu 1-hepténu a $6,75 \cdot 10^{-2}$ mólu acetanhydridu. Konverzia 1-hepténu na zmes prevažne glykolmono- a diacetátov bola po 3 h 10,4 % hmot.

P r í k l a d 7

Za podmienok a v zariadení ako v príklade 1 sa do reaktora vložilo $8 \cdot 10^{-3}$ mólu hepténu a $3 \cdot 10^{-2}$ mólu kyseliny octovej a $2,5 \cdot 10^{-2}$ mólu acetanhydridu. Konverzia 1-hepténu na zmes prevažne glykolmono- a diacetátov bola po 3 h 12,5 % hmot.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy vicinálnych glykol-diacetátov a monoacetátov oxidáciou alkénov elementárnym kyslíkom alebo vzduchom prípadne ich zmesou v prítomnosti karboxylovej kyseliny ako rozpúšťadla, za zvýšeného tlaku, vyznačený tým, že oxidácie alkénov lineárnych, rozvetvených alebo cyklických s počtom päť až štrnásť uhlíkov sa uskutočňuje pri teplotách 130 až 180 °C, tlaku aspoň 0,4 MPa a ako rozpúšťadlo sa použije kyselina octová, alebo acetanhydrid alebo ich zmes, a to v pomere 0,1 až 100:100 až 0,1.