RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) OPIS PATENTOWY (19) PL (11) 182675

(13) B1

(21) Numer zgłoszenia: 313418

(22) Data zgłoszenia: 20.03.1996

(51) IntCl[7]
C07C 27/12
C07C 407/00
C07C 409/16

CZYTELNIA OGÓLNA

(54) Sposób katalitycznego utleniania węglowodorów izoalkiloaromatycznych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
29.09.1997 BUP 20/97

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.02.2002 WUP 02/02

(73) Uprawniony z patentu:
Politechnika Śląska, Gliwice, PL
Rütgers Kureha Solvents GmbH, Duisburg, DE

(72) Twórcy wynalazku:
Jan Zawadiak, Gliwice, PL
Zbigniew Stec, Gliwice, PL
Ulrich Knips, Kamen, DE
Robert Zellerhoff, Hamminkeln, DE
Danuta Gilner, Gliwice, PL
Beata Orlińska, Katowice, PL
Jerzy Polaczek, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:
Ziółkowska Urszula, Politechnika Śląska

(57) Sposób katalitycznego utleniania węglowodorów izoalkiloaromatycznych tlenem w fazie ciekłej do nadtlenków, ketonów i alkoholi, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator złożony z soli miedzi lub kobaltu, korzystnie chlorku lub stearynianu i czwartorzędowej soli oniowej, korzystnie alkiloamoniowej lub alkilofosfoniowej i proces prowadzi się w temperaturze 60-120°C przez 2-20 godzin.

PL 182675 B1

Sposób katalitycznego utleniania węglowodorów izoalkiloaromatycznych

Zastrzeżenie patentowe

Sposób katalitycznego utleniania węglowodorów izoalkiloaromatycznych tlenem w fazie ciekłej do nadtlenków, ketonów i alkoholi, znamienny tym, że stosuje się katalizator złożony z soli miedzi lub kobaltu, korzystnie chlorku lub stearynianu i czwartorzędowej soli oniowej, korzystnie alkiloamoniowej lub alkilofosfoniowej i proces prowadzi się w temperaturze 60-120°C przez 2-20 godzin.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego utleniania węglowodorów izoalkiloaromatycznych, zwłaszcza takich jak kumen, p-tert-butylo-kumen (TBK), 2-izopropylonaftalen (2IPN) i 2,6-diizopropylonaftalen (2,6-DIPN) do nadtlenków organicznych oraz ketonów i alkoholi.

Utlenianie węglowodorów izoalkiloaromatycznych do nadtlenków organicznych jest procesem o dużym znaczeniu przemysłowym i stosowane jest głównie do wytwarzania wodoronadtlenków izoalkiloaromatycznych, których rozkład prowadzi do wytworzenia odpowiednich związków hydroksyaromatycznych.

Z polskiego opisu patentowego nr 156 813 znany jest sposób otrzymywania nadtlenku dikumylowego w wyniku reakcji kumenu z wodoronadtlenkiem kumylowym oraz z japońskiego opisu patentowego nr 6 049 191 sposób otrzymywania nadtlenku dikumylowego w reakcji kondensacji wodoronadtlenku kumylowego z 2-fenylo-2-propanolem.

Znany jest również z patentu czeskiego nr 198 676 sposób otrzymywania nadtlenku dikumylowego, 2-fenylo-2-propanolu i acetofenonu przez bezpośrednie utlenianie kumenu powietrzem wobec kaprynianu żelaza w temperaturze 94°C. Proces ten przebiega jednak z małą szybkością. Po 65 h otrzymano produkt zawierający 21,7% nadtlenku dikumylowego, 12,5% acetofenonu i 22,2% 2-fenylo-2-propanolu.

Ponadto znany jest sposób otrzymywania nadtlenku di(2-izopropylonaftylowego), alkoholu 2-izopropylonaftalenu tlenem, wobec azotanu miedzi (II) oraz azodiizobutyronitrylu w temperaturze 95°C. Po 68 h otrzymuje się produkt zawierający 34,1% mol. nadtlenku di(2-izopropylonaftylowego), 9,4% mol. alkoholu 2-izopropylonaftylowego oraz 12,2% mol. 2-acetylonaftalenu (Neftekhimiya, tom 11, 1971, str. 862-866).

Wszystkie te znane sposoby charakteryzują się bardzo długimi czasami reakcji (powyżej 10 godzin) i niezadowalającą konwersją wyjściowego węglowodoru, nie przekraczającą zazwyczaj 60%. W związku z tym ich praktyczna stosowalność jest ograniczona.

Sposób katalitycznego utleniania węglowodorów izoalkiloaromatycznych tlenem w fazie ciekłej do nadtlenków, ketonów i alkoholi, według wynalazku polega na tym, że jako katalizator utleniania stosuje się katalizator złożony z soli miedzi lub kobaltu, korzystnie chlorku lub stearynianu i czwartorzędowej soli oniowej, korzystnie alkiloamoniowej lub alkilofosfoniowej. Proces prowadzi się w temperaturze 60-120°C przez 2-20 godzin.

W sposobie tym można, dobierając odpowiednio warunki utleniania, wytwarzać nadtlenki organiczne - zawartość w produkcie około 30% i/lub odpowiednie alkohole i ketony - zawartości w produkcie ponad 45% przy krótkich czasach reakcji.

Przykład I

Do reaktora szklanego o pojemności 40 cm^3, zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę zwrotną, barbotkę, termometr oraz płaszcz grzejny wprowadza się 0,28 mola kumenu, $2,56 \cdot 10^{-4}$ mola dwuwodnego chlorku miedzi (II) i $5,36 \cdot 10^{-6}$ mola bromku tetrabutyloamoniowego (TBAB) a na-

stępnie ogrzewa się do temperatury 110°C i poddaje działaniu tlenu cząsteczkowego, przepuszczanego z szybkością 15 dm^3/h, przez 12 godzin. Wytworzony produkt zawiera 32,5% nadtlenku dikumylowego, 18,6% 2-fenylo-2-propanolu i 23,6% acetofenonu.

Przykłady II-XII

Postępując tak jak w przykładzie I uzyskuje się z różnych surowców produkty o składzie podanym w tabeli.

Tabela

Przykład	Surowiec	Temperatura [°C]	Przepływ tlenu [dm^3/h]	Czas [h]	Układ katalityczny		Skład produktu		
					Sól metalu przejść. [$mol \cdot 10^3$]	Sól oniowa [$mol \cdot 10^5$]	nadtlenek [% wag.]	keton [% wag.]	alkohol [% wag.]
II	kumen	110	15	8,5	2,56 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$	5,32 TBAB	15,0	41,0	37,0
III	kumen	110	2	4,0	0,26 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$	53,20 TBAB	22,6	18,2	21,6
IV	kumen	70	15	4,0	12,80 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$	53,20 TBAB	10,7	16,4	39,0
V	kumen	110	15	8,5	2,56 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$	5,32 TBAB	15,0	41,0	37,0
VI	kumen	110	15	2,0	2,56 $CoCl_2$	5,32 TBAB	11,7	23,4	39,0
VII	kumen	110	15	5,0	2,56 stearynian Cu(II)	5,32 TBAB	11,0	28,6	38,4
VIII	kumen	110	15	5,0	2,56 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$	5,32 *$TBAHSO_4$	17,4	35,0	37,0
IX	kumen	110	15	6,0	2,56 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$	5,32 **TBPhCl	19,0	29,0	35,0
X	2IPN	110	15	1,5	2,56 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$	5,32 TBAB	16,8	31,5	31,2
XI	TBK	110	15	2,5	2,56 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$	5,32 TBAB	17,4	28,7	32,4
XII	2,6-DIPN	110	15	4,0	2,56 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$	5,32 TBAB	20,5 (suma nadtlenków)	nie oznaczano	nie oznaczano

* $TBAHSO_4$ - wodorosiarczan tetrabutyloamoniowy
**TBPhCl - chlorek tetrabutylofosfoniowy

Departament Wydawnictw UP RP. Nakład 50 egz.
Cena 2,00 zł.