

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **219397**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **401665**

(51) Int.Cl.
C07C 407/00 (2006.01)
C07C 39/14 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **19.11.2012**

(54) **Sposób otrzymywania wodoronadtlenków z 2,6-diizopropylonaftalenu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
26.05.2014 BUP 11/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.04.2015 WUP 04/15

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
BEATA ORLIŃSKA, Gliwice, PL
JAN ZAWADIAK, Gliwice, PL
ADAM ANDRZEJ MAREK, Ruda Śląska, PL
IWONA SZMIDT, Nieborowice, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Urszula Ziólkowska

PL 219397 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania 2,6-diizopropylonaftalenu tlenem lub powietrzem do mieszaniny wodoronadtlenków: 2,6-di(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)naftalenu, 2-izopropyl-6-(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)naftalenu i 2-(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)-6-(1-hydroksy-1-metyloetylo)-naftalenu, w różnych proporcjach ilościowych, mających zastosowanie jako surowiec w syntezie 2,6-dihydroksynaftalenu stosowanego m. in. w syntezie barwników i ciekłokrystalicznych polimerów.

Utlenianie izopropylaromatów do odpowiednich wodoronadtlenków z ich następczym kwasowym rozkładem do fenoli znane jest od 1944 roku, jako tzw. metoda Hocka i Langa. Korzyści ekonomiczne jak również znaczne zmniejszenie ilości odpadów sprawiły, że technologia ta bardzo szybko wyparła dotychczasowe metody otrzymywania fenolu na drodze sulfonowania i chlorowania benzenu lub odwodornienia cykloheksanolu. Jest ona powszechnie stosowana także do otrzymywania innych związków m. in. hydrochinonu i rezorcyny (stosowane jako inhibitory polimeryzacji, antyoksydanty, barwniki).

W wielu procesach, prowadzonych także na skalę przemysłową, utlenianie węglowodorów prowadzi się z dodatkiem związków metali przejściowych jako katalizatorów (opisy patentowe: US 3816540, US 4293720). Przyspieszają one rozkład tworzących się wodoronadtlenków, tym samym inicjując dalszy przebieg procesu. Dodatek odpowiednich związków metali może wpływać także na selektywność otrzymywanych produktów, zwiększając np. stosunek alkoholi do ketonów czy aldehydów.

Znaczny postęp w udoskonalaniu procesów utleniania stał się możliwy wraz z wprowadzeniem do układu reakcyjnego związków - pochodnych imidów jako katalizatorów (opisy patentowe: EP 1209143 A1, EP 0824962 A1, EP 1164131 B1, EP 0927717 A1). Jednym z nich, a zarazem najczęściej stosowanym, jest N-hydroksyftalimid (**NHPI**). Jego użycie, w połączeniu z oktanianem Co(II), opisano w patencie EP 1209143 A1 dotyczącym utleniania cykloheksanu do jego wodoronadtlenku, cykloheksanolu i cykloheksanonu. W opisach patentowych EP 0824962 A1 i EP 1164131 B1 przedstawiono natomiast utlenianie szeregu związków organicznych w obecności NHPI i związków metali przejściowych (zwłaszcza acetyloacetonianów Co(III), Cu(II), V(III), Cr(III)) do kwasów. m.in. cykloheksanu do kwasu adypinowego, *p*-ksylenu do kwasu tereftalowego i *p*-metylobenzoowego, toluenu do kwasu benzoowego jak również adamantanu do 1-adamantanolu, 1,3-adamantanodiolu i 2-adamantanonu. Brak dodatku związku metalu przejściowego wpływa na zwiększenie stężenia wodoronadtlenków, jak to opisano w patencie US 7038089 B2, w którym etylobenzen utleniano tylko w obecności NHPI.

NHPI jako katalizator nie ulega zużyciu podczas reakcji i może być wydzielony z mieszaniny po reakcyjnej różnymi metodami m.in. przy użyciu stałych nośników typu zeolitów, TiO₂, MgO, (opis patentowy WO 2009/058527 A1) lub metodą ekstrakcji (opisy patentowe EP 0825165 A2, US 6939993 B2, WO 2009/025939 A2).

Dodatek pochodnych imidów pozwala na zastosowanie łagodniejszych warunków reakcji utleniania (obniżenie temperatury i/lub ciśnienia, skrócenie czasu) przy jednoczesnym wzroście konwersji surowca i selektywności do wodoronadtlenków i odpowiednich produktów utleniania.

Pochodne imidów stosowane są także przy otrzymywaniu hydroksyaromatów z węglowodorów izopropylaromatycznych. W opisie patentowym WO 2010/098916 A2 omówiono utlenianie kumenu powietrzem pod ciśnieniem 0,1 MPa, w 115°C i z dodatkiem 0,11%_{wag.} NHPI. Po 4 h do otrzymanej mieszaniny zawierającej 77,6% nieprzereagowanego surowca, 19,8% wodoronadtlenku kumenu oraz acetofenon i 2-fenyl-2-propanol w łącznej ilości 2%, dodawano kwas siarkowy i rozkładano powstały wodoronadtlenek do fenolu z pełną konwersją. Podobne badania, w tych samych warunkach, opisano także w patencie WO 2009/058531 A1. Uzyskana konwersja kumenu dla procesu z dodatkiem NHPI wynosiła 24%, tj. dwukrotnie większa niż w procesie bez NHPI. Wzrost ciśnienia do 0,7 MPa pozwolił na dalsze zwiększenie konwersji kumenu do 37%, jednak przy jednoczesnym spadku selektywności z 97 do 93%.

Znaczne obniżenie temperatury (do 20°C), ale przy jednoczesnym wydłużeniu czasu reakcji do 12 h, było możliwe dzięki zastosowaniu, oprócz NHPI, dodatku kwasu *m*-chloronadtlenobenzoowego (opis patentowy WO 2008/037435). Utlenianie kumenu tlenem pod ciśnieniem 0,1 MPa, w 20°C i w acetonitrylu jako rozpuszczalniku pozwoliło uzyskać 97% wydajności wodoronadtlenku przy konwersji kumenu 91%. W wyniku kwasowego rozkładu powstałego wodoronadtlenku otrzymano fenol z wydajnością 92%.

Reakcję rozkładu prowadzono za pomocą H₂SO₄, jednak użycie kationitu typu Amberlyst 15 jest także możliwe (wydajność fenolu 89%).

Otrzymywanie 2,6-dihydroksynaftalenu w wyniku utleniania 2,6-diizopropylonaftalenu tlenem, bez dodatku NHPI opisano w patencie EP 0239643 B1. Proces utleniania prowadzono tlenem w temperaturze $80 \div 110^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem 0,5 MPa przez $7 \div 50$ h. Otrzymaną mieszaninę zawierającą mono- i diwodoronadtlenek 2,6-diizopropylonaftalenu, 2-(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)-6-(1-hydroksy-1-metyloetylo)naftalen oraz mono i dihydroksy pochodne 2,6-diizopropylonaftalenu poddawano reakcji z nadtlaniem wodoru i kwasowym rozkładem powstałych diwodoronadtlenków do 2,6-dihydroksynaftalenu z wydajnością ponad 90%. Proces utleniania hydroksy pochodnych 2,6-diizopropylonaftalenu nadtlaniem wodoru i w środowisku kwaśnym opisano także w patencie GB 2176188 A.

W literaturze opisano także utlenianie 2,6-diizopropylonaftalenu do 2,6-dihydroksynaftalenu w obecności NHPI (Y. Aoki, S. Sakaguchi, Y. Ishii, Adv. Synth. Catal., 346 (2004) 199-202). Proces prowadzony jest w acetonitrylu jako rozpuszczalniku, w 75°C i przy ciśnieniu tlenu 0,1 MPa. Oprócz NHPI w ilości 10%_{mol.} do układu reakcyjnego dodaje się 3%_{mol.} 2,2'-azo-bis(izobutyronitrylu) (**AIBN**). Po 21 h procesu utleniania z następczym kwasowym (H_2SO_4) rozkładem otrzymanych wodoronadtlenków otrzymuje się 2,6-dihydroksynaftalen oraz 2-hydroksy-6-izopropylonaftalen z wydajnościami odpowiednio 81 i 18%. W wyniku zastosowania jako czynnika utleniającego powietrza i ciśnienia 2,0 MPa, otrzymano oba produkty z wydajnościami odpowiednio 92 i 1% po czasie 21 h. Opisana metoda może być użyta do utleniania innych węglowodorów izopropylaromantycznych, w tym kumenu, *p*-cymenu oraz *m*- i *p*-diizopropylbenzenu (O. Fukuda, S. Sakaguchi, Y. Ishii, Adv. Synth. Catal., 343 (2001) 809-813).

Celem wynalazku było złagodzenie warunków utleniania 2,6-diizopropylonaftalenu tlenem lub powietrzem, poprzez obniżenie temperatury, ciśnienia oraz skrócenie czasu procesu. Umożliwiło to zwiększenie wydajności i selektywności 2,6-di(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)naftalenu.

Istota wynalazku polega na tym, że 2,6-diizopropylonaftalen rozpuszcza się w polarnym rozpuszczalniku (acetonitryl lub benzonitryl) w stosunku od 1:2 do 1:4 (korzystnie 1:3), dodaje się 2,2'-azo-bis(izobutyronitryl) (**AIBN**) jako inicjator w ilości $1 \div 15$ (korzystnie 2) części wagowych oraz *N*-hydroksyftalimid (**NHPI**) jako katalizator w ilości $5 \div 10$ (korzystnie 7) części wagowych, a następnie całość utlenia się tlenem lub powietrzem pod ciśnieniem $0,1 \div 1,5$ MPa i w temperaturze $40 \div 90^\circ\text{C}$ (korzystnie 60°C). Po zakończeniu procesu, tj. po $3 \div 15$ h otrzymuje się mieszaninę zawierającą wodoronadtlenki: 2,6-di(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)naftalen (DHP), 2-izopropyl-6-(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)naftalen (**MHP**) i 2-(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)-6-(1-hydroksy-1-metyloetylo)naftalen (**HHP**), w różnych proporcjach ilościowych, zależnie od parametrów procesu.

Wydajność sumaryczną grup wodoronadtlenowych oznacza się jodometrycznie, przyjmując za wynik wartość obliczoną z zależności (liczba moli grup wodoronadtlenowych/liczba moli grup izopropylowych $\times 100\%$).

Wydajność poszczególnych wodoronadtlenków oznaczano metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC.

Proces korzystnie jest prowadzić przy ciśnieniu rzędu $0,5 \div 1,5$ MPa. Pozwala to całkowicie ograniczyć powstawanie MHP, na korzyść pojawienia się w mieszaninie reakcyjnej HHP. Umożliwia to otrzymanie 2,6-dihydroksynaftalenu w następczej reakcji utleniania nadtlaniem wodoru i kwasowego przegrupowania całej mieszaniny reakcyjnej, zgodnie z opisem patentowym EP 0239643 B1, bez konieczności jej rozdzielania.

Poniższe przykłady ilustrują sposób utleniania 2,6-diizopropylonaftalenu do mieszanin wodoronadtlenków zawierających: DHP, MHP oraz HHP, w różnych proporcjach ilościowych.

Przykład I

Do szklanej kolby o pojemności 25 cm^3 , zaopatrzonej w mieszadło oraz chłodnicę zwrotną (z płynem chłodzącym o temperaturze -10°C) wprowadza się 2,1 g 2,6-diizopropylonaftalenu, 0,05 g AIBN, 0,16 g NHPI i 10 cm^3 acetonitrylu. Aparaturę przedmucha się tlenem, a następnie prowadzi się proces utleniania tlenem bez przepływu pod ciśnieniem 0,1 MPa, w temp. 60°C i przy szybkości mieszania 1000 obr./min.

Po 3 i 12 h, uzyskane wydajności sumaryczne grup wodoronadtlenowych wynoszą odpowiednio 47 i 80%. W mieszaninie poreakcyjnej po 12 h, produktami są MHP oraz DHP, które otrzymuje się z wydajnościami odpowiednio 20 i 70%.

Przykład II

W warunkach jak w przykładzie 1, prowadzi się utlenianie 2,1 g 2,6-diizopropylonaftalenu z dodatkiem 0,05 g AIBN i 0,16 g NHPI w 10 cm^3 acetonitrylu. Proces prowadzi się w temperaturze 40°C , jako czynnik utleniający stosuje się tlen, bez przepływu.

Uzyskane wydajności sumaryczne grup wodoronadtlenowych po 3 i 11 h wynoszą odpowiednio 1 i 51%. W mieszaninie poreakcyjnej po 11 h, produktami są MHP i DHP, które otrzymuje się z wydajnościami odpowiednio 31 i 35%.

Przykład III

W warunkach jak w przykładzie I, prowadzi się utlenianie 2,1 g 2,6-diizopropylonaftalenu z dodatkiem 0,16 g NHPI i AIBN w większej ilości tj. 0,3 g w 10 cm³ acetonitrylu. Proces prowadzi się w temperaturze 40°C, jako czynnik utleniający stosuje się tlen, bez przepływu.

Uzyskane wydajności sumaryczne grup wodoronadtlenowych po 3 i 11 h wynoszą odpowiednio 29 i 74%. W mieszaninie poreakcyjnej po 11 h, produktami są MHP i DHP, które otrzymuje się z wydajnościami odpowiednio 20 i 64%.

Przykład IV

W warunkach jak w przykładzie I, prowadzi się utlenianie 2,1 g 2,6-diizopropylonaftalenu z dodatkiem 0,05 g AIBN i 0,16 g NHPI. Jako rozpuszczalnik stosuje się benzonitryl w ilości 10 cm³. Proces prowadzi się w temperaturze 90°C, jako czynnik utleniający stosuje się tlen, bez przepływu.

Uzyskane wydajności sumaryczne grup wodoronadtlenowych po 3 i 5 h wynoszą odpowiednio 16 i 19%, a w mieszaninie poreakcyjnej po 5 h jedynym produktem jest MHP, którego wydajność wynosi 38%.

Przykład V

W warunkach jak w przykładzie I, prowadzi się utlenianie 2,1 g 2,6-diizopropylonaftalenu z dodatkiem 0,05 g AIBN i mniejszej ilości NHPI tj. 0,08 g w 10 cm³ acetonitrylu. Proces prowadzi się w temperaturze 60°C, jako czynnik utleniający stosuje się tlen, bez przepływu.

Uzyskana wydajność sumaryczna grup wodoronadtlenowych po 3 h wynosi 21%, a w mieszaninie poreakcyjnej jedynym produktem jest MHP, którego wydajność wynosi 42%.

Przykład VI

W warunkach jak w przykładzie I, prowadzi się utlenianie 2,1 g 2,6-diizopropylonaftalenu z dodatkiem 0,05 g AIBN i większej ilości NHPI tj. 0,24 g w 10 cm³ acetonitrylu. Proces prowadzi się w temperaturze 60°C, jako czynnik utleniający stosuje się tlen, bez przepływu.

Uzyskana wydajność sumaryczna grup wodoronadtlenowych po 3 h wynosi 33%, a w mieszaninie poreakcyjnej, produktami są MHP i DHP, które otrzymuje się z wydajnościami odpowiednio 31 i 17%.

Przykład VII

W warunkach jak w przykładzie 1, prowadzi się utlenianie 4,2 g 2,6-diizopropylonaftalenu z dodatkiem 0,1 g AIBN i 0,32 g NHPI w 20 cm³ acetonitrylu. Proces prowadzi się w temperaturze 60°C, jako czynnik utleniający stosuje się powietrze, przepuszczane przez barbotkę z natężeniem przepływu 15 dm³/h.

Po 3 i 12 h uzyskane wydajności sumaryczne grup wodoronadtlenowych wynoszą odpowiednio 43 i 91%. W mieszaninie poreakcyjnej po 12 h, produktami są MHP oraz DHP, które otrzymuje się z wydajnościami odpowiednio 18 i 82%.

Przykład VIII

Do reaktora ciśnieniowego firmy „PARR” o pojemności 600 cm³, wykonanego ze stali Hastelloy C-276 i zaopatrzonego w mieszadło oraz chłodnicę zwrotną (z płynem chłodzącym o temperaturze -10°C), wprowadza się 19 g 2,6-diizopropylonaftalenu, 0,45 g AIBN, 1,47 g NHPI i 90 cm³ acetonitrylu. Zawartość reaktora jest mieszana z szybkością 1200 obr/min. Proces utleniania prowadzi się tlenem pod ciśnieniem 0,5 MPa bez przepływu i w temperaturze 60°C.

Po 3 i 5 h, uzyskane wydajności sumaryczne grup wodoronadtlenowych wynoszą odpowiednio 76 i 84%. W mieszaninie poreakcyjnej po 5 h, produktami są DHP oraz HHP, które otrzymuje się z wydajnościami odpowiednio 78 i 10%.

Przykład IX

W warunkach jak w przykładzie VIII, prowadzi się utlenianie 19 g 2,6-diizopropylonaftalenu, 0,45 g AIBN, 1,47 g NHPI w 90 cm³ acetonitrylu. Jako czynnik utleniający stosuje się powietrze pod ciśnieniem 0,5 MPa, przepuszczane przez barbotkę z natężeniem przepływu 3 dm³/h.

Po 3 i 5 h, uzyskane wydajności sumaryczne grup wodoronadtlenowych wynoszą odpowiednio 81 i 89%. W mieszaninie poreakcyjnej po 5 h produktami są DHP oraz HHP, które otrzymuje się z wydajnościami odpowiednio 84 i 10%.

Przykład X

W warunkach jak w przykładzie VIII, prowadzi się utlenianie 19 g 2,6-diizopropylonaftalenu, 0,45 g AIBN, 1,47 g NHPI w 90 cm³ acetonitrylu. Jako czynnik utleniający stosuje się powietrze pod ciśnieniem 1,0 MPa, przepuszczane przez barbotkę z natężeniem przepływu 5 dm³/h.

Po 5 i 10 h, uzyskane wydajności sumaryczne grup wodoronadtlenowych wynoszą odpowiednio 81 i 89%. W mieszaninie poreakcyjnej po 10 h produktami są DHP oraz HHP, które otrzymuje się z wydajnościami odpowiednio 43,5 i 15%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utleniania 2,6-diizopropylonaftalenu tlenem lub powietrzem pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym, w podwyższonej temperaturze i w obecności rozpuszczalnika, inicjatora oraz katalizatora, **znamienny tym**, że 2,6-diizopropylonaftalen rozpuszcza się w polarnym rozpuszczalniku w stosunku od 1:2 do 1:4, (korzystnie 1:3), dodaje się inicjator w ilości 1 ÷ 5, (korzystnie 2) części wagowych oraz katalizator w ilości 5 ÷ 10, (korzystnie 7) części wagowych, a następnie całość utleniania się tlenem lub powietrzem pod ciśnieniem 0,1-1,5 MPa i w temperaturze 40 ÷ 90°C, (korzystnie 60°C) przez 3 ÷ 15 h otrzymując mieszaninę poreakcyjną zawierającą wodoronadtlenki.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polarny rozpuszczalnik stosuje się acetonitryl i benzonitryl.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako inicjator stosuje się związek azowy, korzystnie 2,2'-azo-bis(izobutyronitryl).

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się pochodne imidów, korzystnie N-hydroksyftalimid.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces utleniania prowadzi się bez przepływu czynnika utleniającego lub przy jego przepływie z natężeniem 1 ÷ dm³/h.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako produkt otrzymuje się mieszaninę poreakcyjną zawierającą wodoronadtlenki: 2-izopropyl-6-(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)naftalen, 2,6-di-(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)naftalen i 2-(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)-6-(1-hydroksy-1-metyloetylo)-naftalen, w różnych proporcjach ilościowych.

