



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 01.06.77 (21) 2489928/23-04

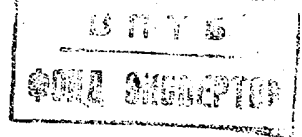
с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 15.04.80. Бюллетень № 14

Дата опубликования описания 18.04.80.

(11) 727611



(51) М. Кл.<sup>2</sup>

С 07 С 29/04

С 07 С 31/34

(53) УДК 547.422.  
.07(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

В.А. Лихолобов, Е.В. Гусевская и Ю. И. Ермаков

(71) Заявитель

Ордена Трудового Красного Знамени институт катализа  
Сибирского отделения АН СССР

### (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКЕНЙОДГИДРИНОВ

1

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения алкенйодгидринов, которые являются ценными продуктами нефтесинтеза и используются для получения антифризов, искусственных волокон, окисей олефинов, эффективных эмульгирующих агентов, исходных соединений для получения замещенных диенов мономеров в синтезе искусственного каучука.

Известен способ получения алкенгалогенгидринов путем взаимодействия олефинов с галогеном в щелочной среде при 50-150°C [1].

Однако в случае получения алкенйодгидринов скорость процесса слишком мала в  $10^4$ - $10^7$  раз меньше скорости соответствующего процесса в присутствии брома и хлора. Это делает невозможным применение данного способа для получения алкенйодгидринов.

Наиболее близким к изобретению является способ получения алкенйодгидринов путем взаимодействия олефина и йода в водном растворе уксусной кислоты. Процесс ведут в присутствии инициатора - бензоата серебра

2

при 90-160°C и атмосферном или повышенном (до 10 атм) давлении [2].

Недостатком данного способа является низкая селективность процесса по целевому продукту, которая не превышает 70 вес.%.  
5

Целью изобретения является повышение селективности процесса.

Цель достигается тем, что алкенйодгидрины получают путем взаимодействия олефина и йодсодержащего соединения в воднокислотных растворах при 90-160°C и давлении 1-10 атм, а отличительной особенностью является проведение процесса в присутствии катализаторов  $\text{CuCe}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_6[\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]$ ,  $\text{H}_7[\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}]$ ,  $\text{H}_9[\text{PMo}_6\text{V}_6\text{O}_{40}]$ ,  $\text{VO}_2$  или  $\text{H}_{10}[\text{PMo}_5\text{V}_7\text{O}_{40}]$ , взятого в количестве 0,02-0,53 моль/л, в атмосфере кислорода.  
10  
15  
20

Предпочтительно в качестве йодсодержащего соединения используют йодиодистый натрий или их смесь, а в качестве олефина используют этилен, пропилен, н-бутен или н-1-гексен, а процесс проводят при 90-100°C и давлении 1-2 атм.  
25  
30

Селективность процесса по целевому продукту достигает 90-98%.

Для проведения опытов использовали статическую объемметрическую установку со встряхиваемым реактором "уткой". Количественно продукты анализировали хроматографически после их идентификации с помощью ЯМР-спектроскопии. Для идентификации продукты выделяли из реакционной смеси экстрагированием.

**Пример 1.** Во встряхиваемый реактор загружают 30 мл воды, 2,74 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,53 моль/л), добавляют 35%  $\text{HCl}$  (pH 0). Реактор термостатируют при  $90^\circ\text{C}$ . В реактор подают пропилен. За 60 мин поглощается 10 мл  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Скорость поглощения пропилена 0,014 моль/л·ч. Выход изопропанола 90% на поглощенный пропилен.

**Пример 2.** (сравнительный). Во встряхиваемый реактор загружают 30 мл воды, 1,015 г  $\text{I}_2$  (0,13 моль/л), добавляют 35%  $\text{HCl}$  (pH 0). Реактор термостатируют при  $90^\circ\text{C}$ . В реактор подают пропилен. За 50 мин поглощается 80 мл пропилена. Средняя скорость поглощения составляет 0,137 моль/л·ч. Затем в реактор подают кислород. Поглощения кислорода не происходит. Результаты хроматогра-

фического анализа продуктов реакции представлены в табл. 1.

**Пример 3.** Во встряхиваемый реактор загружают 30 мл воды, 1,37 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,53 моль/л), 1,055 г  $\text{I}_2$  (0,13 моль/л), добавляют 35%  $\text{HCl}$  (pH 0). Реактор термостатируют при  $90^\circ\text{C}$ , подают в него пропилен. За 20 мин поглощается 80 мл пропилена. Средняя скорость поглощения составляет 0,33 моль/л·ч. Выход пропиленйодгидрина 98% на прореагировавший пропилен.

**Пример 4.** Во встряхиваемый реактор загружают 30 мл воды, 1,37 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,53 моль/л), 1,015 г  $\text{I}_2$  (0,13 моль/л), добавляют 35%  $\text{HCl}$  (pH 0). Реактор термостатируют при  $90^\circ\text{C}$ . В реактор подают пропилен. За 21 мин поглощается 80 мл пропилена. Средняя скорость поглощения пропилена составляет 0,32 моль/л·ч. Затем в реактор подают кислород. За 33 мин поглощают 90 мл кислорода. Средняя скорость поглощения кислорода 0,23 моль/л. Выход пропиленйодгидрина составляет 97% на прореагировавший пропилен.

**Примеры 5-20** проводят аналогично примеру 4. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

При- мер	Реагенты и их концентрация, моль/л	Среда (растворитель)	Скорость поглощения пропилена, моль/л·ч	Скорость поглощения кислорода, моль/л·ч	Продукты	Выход на поглощенный пропилен, %
1	2	3	4	5	6	7
1	$\text{CuCl}_2$ 0,53	$\text{H}_2\text{O}$ pH 0	0,014	-	Изопропанол	90
2	$\text{I}_2$ 0,13	$\text{H}_2\text{O}$ pH 0	0,137	-	Изопропанол Йодистый аллил Диiodпропан Пропиленйодгидрин	50 25 20 5
3	$\text{CuCl}_2$ 0,26 $\text{I}_2$ 0,13	$\text{H}_2\text{O}$ pH 0	0,33	-	Пропиленйодгидрин	98
4	$\text{CuCl}_2$ 0,26 $\text{I}_2$ 0,13	$\text{H}_2\text{O}$ pH 0	0,32	0,23	Пропиленйодгидрин	97
5	$\text{NaI}$ 0,53 $\text{I}_2$ 0,26 $\text{CuCl}_2$ 0,41	$\text{H}_2\text{O}$ pH 0	0,224	Не проводилось	Пропиленйодгидрин Пропиленгликоль	97 1,5
6	$\text{NaI}$ 0,065 $\text{CuCl}_2$ 0,51	$\text{H}_2\text{O}$ pH 0	0,135	0,02	Пропиленйодгидрин Пропиленгликоль	78 21

Продолжение табл.1

1	2	3	4	5	6	7
7	NaJ 0,53 J <sub>2</sub> 0,26 CuCl <sub>2</sub> 0,02 LiCl <sub>2</sub> 1,04	H <sub>2</sub> O AcOH 3% pH 0	0,21	0,06	Пропиленйодгид- рин Моноацетаты про- пиленгликоля	82 18
8	NaJ 0,053 CuCl <sub>2</sub> 0,41 LiCl <sub>2</sub> 2,08	H <sub>2</sub> O 50% AcOH 50% pH 0	0,07	0,03	Ацетат пропилен- йодгидрина Моноацетат пропиленгликоля Диацетат пропи- ленгликоля Пропиленгликоль	28 40 30 2
9	J <sub>2</sub> 0,13 CuCl <sub>2</sub> 0,2	AcOH pH 0	1,04	0,48	Ацетат пропилен- йодгидрина Ацетаты пропи- ленгликоля	80 20
10	J <sub>2</sub> 0,065 Fe(OBe) <sub>3</sub> 0,13	AcOH	0,1	0,032	Ацетат пропи- ленйодгидрина Пропиленгликоль	96 4
11	J <sub>2</sub> 0,095 Fe(OBe) <sub>3</sub> 0,23	H <sub>2</sub> O pH 0	0,07	0,02	Пропиленйодгид- рин Пропиленгликоль	90 10
12	J <sub>2</sub> 0,025 ГПК-3 0,05	AcOH 66% H <sub>2</sub> O 33% pH 1	0,2	0,25	Ацетат пропилен- йодгидрина Пропиленйодгид- рин Моноацетат про- пиленгликоля Пропиленгли- коль	20 60 16 3,3
13	J <sub>2</sub> 0,065 ГПК-3 0,05	H <sub>2</sub> O pH 1	0,13	Очень быстро > 1	Пропиленйодгид- рин Пропиленгликоль	98 1,5
14	NaJ 0,065 ГПК-4 0,065	H <sub>2</sub> O pH 1	0,28	То же	Пропиленйодгид- рин	98
15	J <sub>2</sub> 0,032 ГПК-4 0,065	AcOH pH 1	0,143	0,01	Моноацетат пропиленйод- гидрин Моноацетат пропиленглико- ля Диацетат про- пиленгликоля Пропиленгли- коль	30 40 25 4
16	J <sub>2</sub> 0,032 ГПК-6 0,065	AcOH pH 1	0,044	0,44	Моноацетат пропиленглико- ля Ацетат пропи- ленйодгидрина	90 10
17	J <sub>2</sub> 0,032 NaJ 0,065 ГПК-6 0,065	H <sub>2</sub> O pH 1	0,1	0,1	Пропиленйодгид- рин	98

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
18	NaJ 0,065 ГПК-7 0,065	H <sub>2</sub> O pH1	0,21	Очень быстро >1	Пропиленйодгид- рин Пропиленгли- коль	60 40
19	VO <sub>2</sub> 0,28 NaJ 0,3	H <sub>2</sub> O AcOH 3% pH 0	0,06	0,008	Пропиленйодгид- рин Пропиленгли- коль	90 ~10
20	NaJ 0,28 VO <sub>2</sub> 0,28 Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 0,04	H <sub>2</sub> O AcOH 3% pH0	0,04	0,04	Пропиленйодгид- рин Пропиленгли- коль	82 ~12

Примечание. OBe - CO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
ГПК-n - H<sub>3</sub><sup>+</sup>n [PMO<sub>4</sub>2-n V<sub>n</sub>O<sub>40</sub>].

Пример 21. Во встряхиваемый реактор загружают 29 мл воды, 1 мл уксусной кислоты, 0,133 г CuCe<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (0,02 моль/л), 2,03 г J<sub>2</sub> (0,26 моль/л), 2,98 г NaJ · 2H<sub>2</sub>O (0,53 моль/л), 0,136 г Li Ce (1,04 моль/л), добавляют 35% HCl (pH 0). Реактор термостатируют при 90°C. В реактор подают газовую смесь пропилен:кислород = 2:1. За

150 мин поглощается 115 мл смеси. Средняя скорость поглощения составляет 0,64 моль/л·ч. Выход пропиленйодгидрина составляет 92%, а моноацетата пропиленгликоля 5% на про-реагировавший олефин.

Примеры 22-25. Проводят аналогично примеру 2. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

При- мер	Реагенты и их концентрация, моль/л	Среда (раст- вори- тель)	Средняя ско- рость погло- щения газо- вой смеси, моль/л·ч	Продукты	Выход на пропилен, %
21	J <sub>2</sub> 0,26 NaJ 0,53 CuCe <sub>2</sub> 0,02 Li Ce 1,04	H <sub>2</sub> O AcOH 3% pH 0	0,064	Пропиленйодгид- рин Моноацетат про- пиленгликоля	92 5
22	NaJ 0,053 CuCe <sub>2</sub> 0,41 Li Ce 2,03	H <sub>2</sub> O 50% AcOH 50% pH 0	0,074	Ацетат пропилен- йодгидрина Пропиленйодгид- рин Моноацетат про- пиленгликоля Пропиленгликоль	60 10 20 5
23	J <sub>2</sub> 0,065 Fe(OBe) <sub>3</sub> 0,13	H <sub>2</sub> O pH 0	0,067	Пропиленйодгид- рин Дийодпропан Пропиленгликоль	90 3 5
24	VO <sub>2</sub> 0,2 NaJ 0,2	H <sub>2</sub> O AcOH 3% pH 0	0,043	Пропиленйодгидрин	97
25	NaJ 0,2 VO <sub>2</sub> 0,2 Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 0,02	H <sub>2</sub> O AcOH 3% pH 0	0,031	Пропиленйодгидрин	95

Примеры 26-32. Алкенил-йодгидрины получают в присутствии катализаторного раствора  $J_2$

0,26 моль/л,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  0,52 моль/л,  $H_2O$ , pH 0. Результаты приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

При-мер	Олефин	Темпера-тура, °C	Давле-ние, атм	Скорость окисле-ния оле-финов	Продукты	Выход на оле-фин, %
26	$C_2H_4$	95	1	0,127	Этиленйодгид-рин Дийодэтан	78 20
27	$C_3H_6$	95	1	0,25	Пропилениодгид-рин, Пропиленгликоль	95 3
28	$n-C_4H_8$	95	1	0,28	1-Бутиленйод-гидрин Продукты пироли-за двойной связи	90 10
29	$n-1-C_6H_{12}$	95	1,4	0,20	1-Гексилениодгид-рин Продукты изомери-зации и пиролиза двойной связи	82 18
30	$n-1-C_6H_{12}$	120	3,4	0,33	1-Гексилениодгид-рин 1,2-Гексадиол Продукты изомери-зации и пироли-за	61 10 29
31	$n-1-C_6H_{12}$	140	8,2	0,51	1-Гексилениодгид-рин 1,2-Гександиол Продукты пироли-за	43 23 34
32	$n-1-C_6H_{12}$	160	10	0,84	1-Гексилениодгид-рин 1,2-Гександиол Продукты пироли-за	8 42 50

Пример 33. Во встряхиваемый реактор помещают 30 мл воды, 2,03 г  $J_2$  (0,26 моль/л), 2,74 г  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (0,53 моль/л), добавляют 35%  $HCl$  (pH 0). Реактор термостатируют при  $100^\circ C$ . В реактор подают газовую смесь пропилен:кислород = 2:1. За 3,5 ч поглощается 500 мл газовой смеси. Средняя скорость реакции 0,19 моль/л·ч. После замедления реакции в реактор вносят еще 2,03 г  $J_2$ . За 9 ч поглощается 1 л смеси. Средняя скорость поглощения 0,16 моль/л·ч. После замедления реакции в реактор вновь загружают 2,03 г  $J_2$ . За 7 ч поглощается 900 мл газовой смеси. Средняя скорость поглощения составляет

0,18 моль/л·ч. После прекращения по-  
50 дачи газовой смеси реакционная смесь содержит две фазы: верхнюю - водно-солевую и нижнюю - йодгидрин и побочные продукты. Йодгидрин в нижней фазе (около 6 г) отделяют на делительной воронке, а растворен-  
55 ный в водно-солевой фазе (около 3,7 г) выделяют насыщением этой фазы сульфатом натрия. Всего получают 9,7 йодгидрина, или 90% на погл-ощенный пропилен.

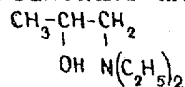
60 а) 1 г полученного йодгидрина подвергают гидролизу 3%-ным раство-ром соды при  $100^\circ C$ . Хроматографи-чески наблюдают количественное пре-  
65 вращение йодгидрина в пропиленгли-коль.

б) 1 г полученного йодгидрина прикапывают к 3 г окиси магния, нагревая до 100°C. Отходящие газы конденсируют. Хроматографически и ЯМР-спектроскопически в конденсате идентифицируют окись пропилена.

в) 0,5 г полученного йодгидрина растворяют в 3 мл диэтиламина. Через 15 мин количественно осаждают соль четвертичного аммониевого ос-

нования  $\left[ \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right]^+ \text{I}^-$

Соль отфильтровывают и разлагают действием 30%-ной NaOH. Из реакционной смеси извлекают аминспирт



Выход 88%.

г) К 0,1 г полученного йодгидрина прикапывают 25% раствора едкого натра. Хроматографически и ЯМР-спектроскопически устанавливают образование 2,3-диметилдиоксана-1,4.

#### Формула изобретения

1. Способ получения алкенилйодгидринов путем взаимодействия оле-

фина и йодсодержащего соединения в воднокислотных растворах при 90-160°C и давлении 1-10 атм, отличающийся тем, что, с целью повышения селективности по целевому продукту, процесс проводят в присутствии катализатора  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Fe} (\text{CO}_2 - \text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_6 [\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]$ ,  $\text{H}_7 [\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}]$ ,  $\text{H}_9 [\text{PMo}_6\text{V}_6\text{O}_{40}]$ ,  $\text{VO}_2$ , или  $\text{H}_{10} [\text{PMo}_5\text{V}_7\text{O}_{40}]$ , взятого в количестве 0,02-0,53 моль/л, в атмосфере кислорода.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве йодсодержащего соединения используют йод йодистый натрий или их смесь.

15 3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве олефинов используют этилен, пропилен, н-бутен, или н-1-гексен.

20 4. Способ по пп. 1-3, отличающийся тем, что процесс проводят при 90-100°C и давлении газовой фазы 1-2 атм.

Источники информации,

25 принятые во внимание при экспертизе,

1. Патент США № 3845145, кл. 260-252, опублик. 1974.

2. F.D.Gunstone, L.J.Morris. J.Chem.Soc., 1956, 587 (прототип).

Составитель А. Артемов

Редактор Е. Хорина

Техред И. Асталов

Корректор М. Вигула

Заказ 1067/22

Тираж 495

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4