



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

264 720

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 49/20

(22) Prihlášené 26 03 87

(21) PV 2084-87.Z

(40) Zverejnené 16 09 88

(45) Vydané 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

BUCKO MIROSLAV ing., ŠAUŠA IGOR RNDr. ing., HLOHOVEC,
GATNAR ONDREJ ing. CSC., BRATISLAVA, MIKLOVIČ JOZEF ing.,
RÝCHLIK EDUARD, HLOHOVEC

(54) Spôsob výroby citralu

(57) Riešenie umožňuje ekonomickú výrobu citralu priamou izomeráciou dehydrolinalolu za účinku nového katalyzátora, ktorým je polyboroxivanadoxidifenylsilán, použitého v 3 až 8 hmot. % na dehydrolinalol počas 2 až 5 hodín v organickom rozpúšťadle pri teplotách nad 148 °C za prítomnosti malých množstiev dikarboxilových kyselín.

Vynález sa týka spôsobu výroby citralu, ktorý je vonnou látkou hojne využívanou v bytovej chémii a je základnou surovinou pre výrobu rady ďalších látok ako sú pseudojonóny, citronelol, citroneal a pod.

Progresívnou metódou prípravy citralu sa stala priama izomerizácia dehydrolinalolu na organovanádových katalyzátoroch. Reálnu možnosť priamej izomerizácie dehydrolinalolu na citral otvorili napr. patenty JA pat. 120 050 (1974), JA pat. 5 758 638 o výrobe nenasýtených karbo-nylových zlúčenín s použitím vanádovej zlúčeniny ako katalyzátora za prítomnosti silanolu a A. O. ZSSR č. 505 436, 517 319, 593 364, 562 132, kde sa doporučuje prídavok difenylsilándiolu ako účinný prostriedok ovplyvnenia reakčného mechanizmu. Ďalšie práce Ermana a kol. napr. SU 662 542 (1979), SU 882 998 (1981) a SU 882 481 doporučujú výrobu citralu z dehydrolinalolu v organických rozpúšťadlách s použitím organovanadičného katalyzátora v prítomnosti dikarboxikyseliny alebo jej anhydridu a difenylsilándiolu v rôznych variáciách, pričom sa dosahuje 70 až 90% konverzie prítomného dehydrolinalolu na citral pri teplotách okolo 150 °C.

Problematiku ilustrujú tiež publikácie ako Reports of VII International Congress of Essential Oils, Kyoto, Japan 517 (1979) a Tetrahedron Lettesr č. 34, 2981 (1986). Ako katalyzátory prešmyku etynylkarbinolov na príslušné nenasýtené aldehydy sa výborne osvedčujú polyvanádoxysilány a tiež estery kys. vanadičnej. Výrobu katalyzátora doporučuje aj JA pat. 57 116 024 (1983) z difenyldichlórsilánu, ortovanadičnanu sodného vo vodno-acetónovom prostredí.

Nedostatkem doteraz známych metód výroby citralu priamou izomerizáciou dehydrolinalolu je používanie pomerne veľkého množstva vanádového katalyzátora, niekedy zložitost jeho prípravy, problémy s odpadnými vodami alebo nízka konverzia v prípadoch keď sa odpadné vody vylúčia v procese.

Nadostatky deterajších postupov do značnej miery odstraňuje postup podľa vynálezu, podľa ktorého sa dehydrolinalol podrobí izomerizácii na citral pri teplotách nad 148 °C v organickom rozpúšťadle, napr. o-xyléne za prítomnosti malých množstiev dikarboxikyselín, ktorého podstata spočíva v tom, že na dehydrolinalol sa pôsobí polyboroxivanadifenylsilánom v množstve 3 až 8 hmotových % na hmotnosť dehydrolinalolu počas 2 až 5 hodín, pripraveným z 1,6 až 2,4 ekvivalentu kyseliny boritej, 0,9 až 1,1 ekvivalentu oxidu vanadičného 10 až 12 ekvivalentov alkalického luhu a 8 až 12 ekvivalentu difenyldihalogensilanu v prostredí roztoku vody a inertného rozpúšťadla.

Výhodou postupu podľa vynálezu je minimalizované množstvo vanádu v katalyzátore, výborne fyzikálne vlastnosti katalyzátora, ktoré sa oceňujú vo výrobnom procese a vysoká účinnosť katalyzátora vedúca ku konverziám nad 90 %. Ďalšou výhodou postupu je skutočnosť, že technický citral získaný týmto postupom tvorí lacnú surovinovú základňu pre výrobu pseudojonónu, kľúčového produktu vo výrobe vit. A a E.

Príklady prevedenia

1. Výroba technického citralu

Do miešaného reaktora sa dá 234 l vody, 11,4 kg luhu sodného a 5 kg oxidu vanadičného. Zmes sa mieša za normálnej teploty do rozpustenia oxidu vanadičného. Potom sa pridá 3,4 kg kyseliny boritej a mieša sa 30 minút. Napokon sa pridá 60 lit. acetónu. Do pripraveného roztoku sa pridá zmes 175 l acetónu a 58 l difenyldichlórsilanu. Po pridaní sa zmes za chladenia soľankou mieša 10 min. Po tejto dobe sa zmes nechá stáť, aby sa rozdelili fáze. Spodná vodno-acetónová fáza sa oddelí a po neutralizácii luhom sodným ide na regeneráciu acetónu a oddelenie zbytkových solí. Horná organická fáza sa vypustí do ďalšieho reaktora, v ktorom je predložené 450 l vody. Organická fáza sa vypúšťa za intenzívneho miešania a potom sa mieša ešte 1 h. Katalyzátor sa vylučuje ako guľičky o rozmeroch 0,1 až 3 mm v závislosti od intenzity miešania. Katalyzátor sa izoluje filtráciou. Katalyzátor sa premyje vodou do neutrálneho a po vysušení za vákua sa získa 50 kg katalyzátora.

Do reaktora o objemu $3,5 \text{ m}^3$ sa predloží 2 250 lit. o-xylénu, pridá sa 750,37 kg dehydrolinalolu a 50 kg katalyzátora vyrobeného v predošlej etape. Ďalej sa pridá 5 kg kys. jantárovej. Zmes sa za miešania vykuruje k bodu varu. Zpočiatku sa uvoľňuje voda a odoberá sa vo forme azeotropu s o-xylénom. Čoskoro teplota zmesi dosiahne 150°C a voda sa uvoľňuje podstatne pomalšie, avšak je odťahovaná azeotropicky. Zmes sa pri teplote 150°C mieša 3,5 hod., potom sa ochladí na 40°C , prefiltruje sa tlakom dusíka cez filter, kde sa zachytí vylúčený opotrebovaný katalyzátor, ktorý môže ísť na regeneráciu vanádu. Filtrát sa podrobí rektifikácii v prietochnej kolóne s malým odporom pri tlaku 5,4 kPa, kde sa odstráni o-xylén a získa sa technický citral v množstve 853,56 kg s obsahom 80 hmot. % citralu, 3,9 hmot. % dehydrolinalolu, 3,6 % hmot. organických uhľovodíkov a 12,5 hmot. % polymerných látok, vhodných pre výrobu jonónov. Využitelný citral sa získa vo výťažku 91 % teórie na dehydrolinalol.

2. Výroba čistého citralu

Príprava katalyzátora a technického citralu sa prevedie ako v príklade č. 1. Technický citral sa podrobí prietochnej rektifikácii na systéme troch vákuových kolón s malým odporom. Pri tlaku 1 300 Pa sa odstráni zbytok uhľovodíkov, na ďalšej kolóne pri tlaku 400 Pa sa odrektifikuje časť dehydrolinalolu a úplne vyčistenie od ľahších zložiek sa dosiahne na tretej rektifikačnej kolóne pri tlaku 133 Pa. Varákový zbytok sa destiluje na filmovej odparke pri tlaku 70 Pa, čím sa získa 526,76 kg citralu s obsahom min. 97 %, čo je 70,2 % teórie na dehydrolinalol a 157,7 kg polymérnych zbytkov vhodných na spálenie.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby citralu katalytickou izomerizáciou dehydrolinalolu pri teplotách nad 148°C v organickom rozpúšťadle, napr. o-xyléne za prítomnosti malého množstva dikarboxikyselín vyznačený tým, že sa na dehydrolinalol pôsobí polyboroxivanádoxidifenylsilánom v množstve 3 až 8 hmot. % na hmotnosť dehydrolinalolu počas 2 až 5 hod., pripraveným z 1,6 až 2,4 ekvivalentu kyseliny boritej, 0,9 až 1,1 ekvivalentu oxidu vanadičitého, 10 až 12 ekvivalentov alkalického louhu a 8 až 12 ekvivalentov difenylhalogensilátu v prostredí roztoku vody a inertného organického rozpúšťadla.