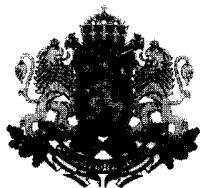


РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



(19) **BG**

ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ
ЗА
ИЗОБРЕТЕНИЕ

(11) **98638A**

(51) **C07C 45/40**

B01J 35/04

B01J 23/38

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

<p>(21) Заявителски № 98638 (22) Заявено на 07.03.1994 (24) Начало на действие на патента от:</p> <p style="text-align: center;">Приоритетни данни</p> <p>(31) 484 (32) 12.03.1993 (33) AT</p> <p>(41) Публикувана заявка в бюлетин № 6 30.06.1995 (45) Отпечатано на (46) Публикувано в бюлетин № на (56) Информационни източници:</p> <p>(62) Разделена заявка от рег. №</p>	<p>(71) Заявител(и): DSM CHEMIE LINZ GESELLSCHAFT M.B.H. , . , LINZ , LINZ (AT); (72) Изобретател(и): POLLHAMMER , STEFAN . , LINZ (AT); SCHALLER , JOSEF . , LINZ (AT) ; WINETZHAMMER , WILLIBALD . , STEINHAUS (AT); (74) Представител по индустриална собственост: Правда Георгиева Бойкова , 1408 София , ул. "Димитър Манов" 20</p> <p>(86) № на PCT заявка: (87) № и дата на PCT публикация:</p>
---	---

(54) МЕТОД ЗА ХИДРОГЕНОЛИЗНА РЕДУКЦИЯ НА ПЕРОКСИДНИ ПРОДУКТИ НА ОЗОНОЛИЗАТА

(57) 1. Метод за хидрогенолиза на пероксидни продукти, получени при озонизиране, до получаване на съответните карбонилни съединения в инертен органичен разреждач при реакционните условия, в присъствие на катализатор под налягане от водород 0,01-2,0 МРа и при температура от -10 до 1500С, характеризира се с това, че катализаторът е монолитен.

10 претенции, 1 фигура

BG 98638A

МЕТОД ЗА ХИДРОЛИТИЧНА РЕДУКЦИЯ НА
ПРЕКИСНИ ПРОДУКТИ НА ОЗОНОЛИЗАТА

Настоящото изобретение се отнася до метод за хидролитична редукция на прекисни продукти на озонизата. Озонизата доставя карбонилни съединения като алдехиди или кетони или в зависимост от условията за преработка - техните полуацетали, ацетали или кеталир които представляват ценни изходни продукти в органичната химия. При озонизата се създават по известен начин също така и прекиси, които едва посредством редукция могат да бъдат превърнати в желаните продукти. Методи за получаване на карбонилни съединения, техните полуацетали, ацетали или кетали чрез озониза и редукция, които се извършват в технически мащаб, са описани в ЕР-В-О 146 784 или ЕР-В-О 147 593. Съгласно разкритието в тези два патента съединения, които притежават олефинни двойни връзки взаимодействат с еквивалентно количество озон в ниско-алифатен алкохол при температури от -80°C до 20°C , при което прекисния разтвор на реакцията се зах-

ранва в суспензия на хидриращ катализатор при добавянето на водород по такъв начин, че в реакционната смес да не бъде превишена концентрацията на прекиса от 0,1 Mol/l. Тъй като при този начин на провеждане на реакцията се получават кисели странични продукти, които биха могли да отровят и бързо да дезактивират катализатора, то рН-стойността на реакционната смес трябва да се контролира чрез добавянето на основа.

Изненадващо бе открито, че при горепосочените методи при използването на монолиткатализатор вместо традиционната катализаторна суспензия не се получават кисели странични продукти, дори и когато като катализатор се използва същата основно вещество, като напр. паладий или платина. Освен това при направените сравнителни опити бе установено, че при използването на монолиткатализатор се получават по-високи добиви и по-чисти продукти, при което катализатора остава високоактивен за продължителен период от време.

Предмет на настоящото изобретение е метод за хидролитична редукция на прекисните продукти на озонизата до съответните карбонилни съединения в инертен при условията на реакцията органичен разредител в присъствието на катализатор при водородно налягане от 0,01 до 2,0 МРа и температури от -10° до 150°C , който се характеризира с това, че като катализатор се използва монолиткатализатор.

Под карбонилни съединения при това се разбират алифатни, ароматни или хетероциклични алдехиди или кетони, при което в зависимост от вида на използваната като изходно съединение за озонизата молекула и броя на нейните двойни връзки в карбонилното съединение могат да са налице множество алдехидни и/или кетонни групи. Карбонилните съединения, които се получават с помощта на метода съгласно изобретението и съответните използвани като изходни материали съединения както и получаването на съответните прекисни озонизни продукти са

известни например от EP-B-0 146 784 или EP-B-0 147 593. За метода съгласно изобретението начинът на получаването на прекисните продукти на озонлизата не е решаващ. Същественото е , че прекисните озонлизни продукти са налице в инертен, органичен разредител, най-малкото частично разтворен под реакционните условия на хидролизата. Под органичен разредител се разбират при това обичайните, използвани при хидролизата разредители, напр. алифатни или ароматни, в дадения случай хлорирани въглеводороди като пентан, хексан, циклохексан, толуол, ксилол, метиленов хлорид, дихлоретан, хлорбензоли, метил-, етил или бутилов естер на оцетната киселина, етери като диетил етер, диизопропилов етер, тетраhydroфуран, кетони като ацетон, метилбутилкетон, алкохоли като метанол, етанол, изо-пропанол. При употребата на алкохоли като разредител като продукти могат да се получат не само тези съответстващи на прилаганите олефини алдехиди или кетони, а също така и техните полуацетали, ацетали или техните кетали, при което ацетализирането или кетализирането съществено са зависими от условията на рН-стойността.

При метода съгласно изобретението са предпочитани прекисни озонлизни разтвори в ниско-алифатен алкохол с 1 до 6 C-атома, а особено за предпочитане са разтвори на прекисни озонлизни продукти в алкохол, които се получават по един от начините описани в EP-B-0 147 593. Концентрацията на прекисите в разтвора обаче изненадващо не е от значение за метода съгласно изобретението. По принцип разтоврите на прекисните озонлизни продукти се получават така, че концентрацията на прекиса да не надвишава 1,5 Mol/l, тъй като прекисите с висока концентрация са склонни към експлозионно разлагане. Поради това предпочитани са разтвори с концентрация на прекисите която не надвишава 1,5 Mol/l.

Под монолиткатализатор се разбира катализатор, който се състои от носител покрит със слой от основнокатализаторно вещество. Носителят трябва да притежава за предпочитане по-възможност голяма повърхност, която може да бъде постигната чрез въскоподобно или сегментоподобно структуриране. Носителят е под формата на парче и може да се състои от подходящи за това материали като напр. метал, стъкло, керамика, изкуствен материал. За предпочитане е метален носител, например от стомана, алуминий, тъй като бе установено, че той може равномерно да поема топлината на реакцията и отново да я отдава на обкръжаващата го реакционна среда. А именно бе установено, че при употребата на непроводящи материали като носители може да се стигне до локални прегрявания в реакционната среда, така че добивите и чистотата на продуктите от реакцията да бъдат повлияни негативно.

Като основен материал за катализатора при окисляването на органичните прекисни разтвори се разбират обичайните основни катализаторни материали. Такива са напр. благородните метали като платина, паладий, преходни метали като никел, кобалт, родий, техните оксиди, или смеси на такива метали или метални оксиди. При това тези метали могат да бъдат отровени частично от тежки метали като олово, висмут. При метода съгласно изобретението за предпочитане се използват благородни метали или смеси на благородни метали с преходни метали като основен материал за катализатора. При метода съгласно изобретението добивите сами по себе си не са зависими от използваното количество основен материал на катализатора, но все пак се препоръчва за постигане на достатъчна скорост на хидриране използването на 0,1 до 5,0 тегловни % , за предпочитане 0,2 до 2,0 тегловни % основен материал на катализатора отнесени към общото количество прекисен

разтвор.

Получаването на такива катализатори може да се осъществи посредством обичайния метод на наслявяване, например чрез изпаряване на основния катализаторен материал върху носител или импрегниране на носител с този материал.

За провеждане на метода съгласно изобретението прекисните озонизни продукти се поставят в контакт в използвания разределител с монолиткатализатор и водород. При това монолиткатализатора се поставя в съдържащия прекисни озонизни продукти разределител и водорода се добавя при бъркане или съдържащия озонизен продукт разределител заедно с водорода непрестанно се превежда през монолиткатализатора. За предпочитане въвеждането в контакт се извършва непрекъснато.

Редукцията, която по принцип протича екзотермично, се извършва при температури от около -10 до 150°C , за предпочитане от около 15 до 70°C , а особено за предпочитане от стайна температура до 50°C . При това водорода се добавя обикновено чрез инициране или под налягане. Водородното налягане по принцип е в рамките на $0,01$ до $2,0$ МРа, за предпочитане $0,1$ до $1,0$ МРа. Подходящото водородно налягане и подходящите температури могат да бъдат лесно определени чрез предварителен опит.

При редукцията се създават съответните на използваните прекисни озонизни продукти алдехиди, кетони, респ. техните полуацетали, ацетали или кетали. За преработка хидрираният разтвор на продукта се отделя от катализатора или чрез изваждането на носителя на катализатора от реакционната смес или чрез изпомпване по най-обикновен начин на разтвора на продукта от реакционния съд съдържащ катализатора. При това положение отпада сложното отделяне на катализаторната суспензия чрез филтриране или отцентрофугиране, както се изискваше до сега, което освен това е свързано и с опас-

ност от избухване на пожар поради възможния контакт на суспензията на катализатора и кислорода от атмосферата. Образувалият се от хидролизата продукт се изолира от реакционната смес чрез отстраняване на органичния разредител и в дадения случай се пречиства съгласно обичайните методи като кристализация, хроматография или дестилация.

При една особено предпочитана форма за изпълнение на изобретението се използва устройство съгласно приложения към описанието чертеж. Обозначението V на чертежа означава резервоар, който съдържа озонизирните продукти в употребения разредител. Прекисните озонизирни продукти могат да бъдат въведени в резервоара V директно от озонизирната. Разтвора на реакцията се превежда от V посредством помпа P едновременно с водорода в прав поток през монолиткатализатора F и достига до съд G, където е разположено съоръжението T за осъществяване на температурен контрол и с чиято помощ се поддържа температура от стайна температура до 60°C. Водородното налягане се регулира посредством измервателен уред за налягане p и посредством вентил VE от 0,1 до 0,3 МПа. Тъй като реакционната смес след единичен контакт с монолиткатализатора F по принцип не е изхидрирана, посредством циркуляционна помпа K тя се изпомпва от съда G през отнемачо устройство E1 толкова дълго през монолиткатализатора F, докато прекисната концентрация в реакционния разтвор, измервана от съоръжение A, спадне до желаната концентрация. Монолиткатализатора при това за предпочитане се състои от метална тръба, в която се намира восък или сегменти, които са покрити със слой от основния материал на катализатора. Металната тръба може да бъде така направена, че да бъде използвана директно в провода на реакцията, посредством което става възможна бързата и опростена замяна на катализатора. Посредством фиксирането на катализатора върху носител се елиминира утаяването на катализа-

тора по стените на тръбопроводите през които се провежда реакцията.

В случай, че се произвеждат дестилируеми продукти на хидролизата, реакционният разтвор след извършване на реакцията се извежда от съда B през отнемащо устройство E2 и се въвежда в дестилационна инсталация D, където продуктите на хидролизата се изолират от използвания разреждател като се отличават с висока чистота и големи добиви. Това устройство, подходящо за хидролизното окисляване на различни химически съединения, които посредством хидролизата с помощта на монолит-катализатор и водород могат да бъдат превърнати в единни, нови продукти, е нова и също е обект на изобретението.

При метода съгласно изобретението прекисните озонолитни продукти се редуцират директно от озонолитата по опростен начин до много добре пречистени хидролизни продукти във високи добиви, при което не е необходимо добавянето на основа и се избягват опасни и сложни операции за отделяне от катализатора.

Поради това изобретението представлява обогатяване на техниката в съответната област.

ПРИМЕР 1

187 г метилов естер на малеиновата киселина (1,3 мола) в 1000 мл метанол се смесват чрез вкарване на поток от 1000 л кислород на час, който съдържа 4 тегловни % озон, при температури от -15 до -10°C с еквивалентно количество озон, докато съдържанието на метиловия естер на малеиновата киселина възлезе на по-малко от 1% от изходната концентрация.

Създаденият при това съдържащ прекиси разтвор се хидрира в присъствието на монолит-катализатор, който се състои от стоманена тръба, в която се намират покрити със общо 7,2 г платинен слой пластини, при водородно налягане от 0,12 МРа. Поемането на водорода възлиза

на 28,6 NI, което представлява 98,2% от теорията. След като прекисната концентрация спадне под 10 Мол/л, реакцията се преустановява и реакционния разтвор се дестилира след изпаряването на метанола при 55°C и 25 тора.

Получават се 299,5 г полуацетал на метиловия естер на глиоксаловата киселина, което е 96% от теоретичния добив с практически 100% чистота.

ПРИМЕР 2

156 г стирол в около 850 мл метанол се обработват с озон по описания в пример 1 начин, при което се получава около 1 литър от 1,5 моларен прекисен озонизиран разтвор, който по-нататък се обработва с водород в устройството показано на чертежа при температура от 30 до 40°C и налягане от около 0,12 МРа в присъствието на метален мо-налит-катализатор, чийто основен материал е покрит с линдлар. Поемането на водорода възлиза на 31,9 NI, което представлява 94,9% от теоретичния добив. След извършеното окисляване разреждателя се изпарява и остатъкът се аестилира посредством вакуум. При точка на кипене от 119 до 120°C/14 mm Hg се получават 149,3 г бензалдехид, което е 94% от теоретичния добив отнесено към количеството използван стирол с практически 100%-на чистота.

ПРИМЕРИ 3 И 4

Осъществяват се по описания в пример 2 начин но при употребата на

3. 177 г 4-метилстирол, при което се поемат 32,4 NI водород, представляващи 96,4% от теорията,

4. 121,5 г изосафрол (3,4-метилендиокси-(алфа-метил)-стирол), при което се поемат 15,8 NI водород, 97,5% от теор. добив.

При това се получават при температура на кипене от

3. 106 до 108°C /10 mm Hg 196 г 4-метилбензалдехид, 94% от теор.

добив отнесени към използвания 4-метилстирол

4. 106 до 107°C/4 mm Hg 140,6 г хелитропин (3,4-метилendioксибензалдехид) , които са около 94% от теоретичния добив отнесени към използваното количество изосафрол с практически 100%-на чистота.

ПРИМЕР 5

Извършва се по описания в пример 2 начин, но при употребата на 223,5 г 4-нитростирола, при което се поемат 31,8 NI водород, което представлява 94,6% от теоретичния добив. След изпаряването на разреждателя остатъкът се разтваря в гореща вода и разтворът се охлажда в ледена баня. Образувалата се утайка се отфилтрира и изсушава. Получават се 216 г 4-нитробензалдехид, които са 96% от теоретичния добив отнесени към използвания 4-нитростирол с точка на топене от 105 до 106°C.

ПРИМЕР 6

0,5 моларен нафталинов разтвор в метанол се подлага на озонолиза по описания в пример 1 начин. Полученият при това реакционен разтвор, който е 1 молар от орто-фталалдехидните продукти на озонолизата, се провежда непрекъснато през показаното на чертежа устройство през монолит-катализатора при водородно налягане от 0,12 MPa и температура от 30 до 35°C. При това прекисната концентрация спада до по-малко от 10 ммола/л и се усвоява водород 94% от теорията. От разтвора на продукта, който непрекъснато се изпуска, се изпарява метанола и остатъкът се разтваря в толкова гореща вода, че се получава бистър разтвор. При престояване на студено откристилизира една част от получения о-фталалдехид. Водната фаза се екстрахира два пъти с диетилов етер, токущо кристализираният о-фталалдехид се разтваря в обединените етерни фази и органичния разтворител се изпарява. Получават се 88,2% от теоретичния добив о-фталалдехид с практически

100%-на чистота и точка на топене 54°C .

ПРИМЕР 7

Извършва се по описания в пример 6 начин, но при употребата на покрит със слой от паладий монолит-катализатор. Поемането на водород възлиза на 97% от теорията, добивите от о-фталалдехид са 90% от теоретичния добив с почти 100%-на чистота и точка на топене 54°C .

ПРИМЕРИ 8 И 9

Извършват се по описания в пример 2 начин, но при употребата на 8. 210 г 1-децен, при което се поемат 32,4 NI водород, представляващи 96,4% от теоретичния добив,

9. 172 г 1,4-диацетоксибутен-2, при което се поемат 21,8 NI водород, представляващи 97,3% от теоретичния добив.

При това се получават при точка на кипене от

8. 79 до $81^{\circ}\text{C}/12$ mm Hg 201 г нонанал, които са около 94% от теоретичния добив отнесени към използвания 1-децен

9. 55 до $56^{\circ}\text{C}/15$ mm Hg 188 г ацетоксиацеталаехд, които са около 92 % от теоретичния добив отнесени към използвания 1,4-диацетоксибутен-2

с практически 100%-на чистота.

ПРИМЕР 10

1 л от метанолов разтвор, съдържащ 1,5 моларни циклооктадиенови озонлизни продукти, получен по описания в пример 1 начин, редуцират както е описано в пример 1. При това се поемат 98% от теорията водород. Разтворът на продукта се ацетализира за характеризиране и така получената реакционна смес фракционира във вакуум. Получават се 90,1% от теоретичния добив 1,1,4,4-тетраметоксибутан с точка на кипене от 86 до 87°C при 15 тора с практически 100%-на чистота.

ПРИМЕР 11

Извършва се по описания в пример 6 начин , но при употребата на 123 г циклохексан, при което поемането на водорода възлиза на 30,5 NI, което представлява 90,8% от теоретичния добив. Разтворът на продукта се ацетализира за характеризизиране и така получената реакционна смес фракционира във вакуум. Получават се 275 г 1,1,4,4-тетраметоксихексан, представляващи 89% от теоретичния добив отнесени към използвания циклохексан с точка на кипене $111^{\circ}\text{C}/20$ с практически 100%-на чистота.

ПРИМЕР 12

Извършва се по описания в пример 11 начин , но при употребата на 105 г 2,5-дихидрофуран, при което поемането на водород възлиза на 31,9 NI, представляващи 94,9% от теорията. При оксимно титруване на разтвора на продукта се получава съдържание на алдехидни групи на образувалия се 3-оксаглутаралдехид от 2,88 мола. Това отговаря на добив от 96% от теоретичния добив отнесени към използвания 2,5-дихидрофуран.

ПРИМЕРИ 13 И 14

Извършват се по описания в пример 2 начин, но при употребата на 13. 105 г 2-винилпиридин, при което се поемат 21,5 NI водород, представляващи 96% от теоретичния добив,

14. 52,5 г 4-винилпиридин , при което се поемат 10,2 NI водород, представляващи 91% от теоретичния добив.

При това се получават при точка на кипене от 13.59 до $62^{\circ}\text{C}/10$ mm Hg 97,4 г пиридин-2-алдехид, които са 91% от теоретичния добив отнесени към използваното количество 2-винилпиридин 14. 70 до $72^{\circ}\text{C}/10$ mm Hg 48 г пиридин-4-алдехид, които са около 90% от теоретичния добив отнесени към използваното количество 4-винилпиридин с практически 100%-на чистота.

ПРИМЕРИ 15 ДО 17

Извършват се по описания в пример 2 начин но при употребата на

15. 150 г метакрилат на метакриловата киселина, при което се поемат 32,2 NI водород, представляващи 96% от теоретичния добив,
16. 171 г етилакрилат на метакриловата киселина, при което се поемат 31,9 NI водород, представляващи 95% от теоретичния добив,
17. 192 г етилов естер на етилакрилната киселина, при което се поемат 31,9 NI водород, представляващи 95% от теоретичния добив.

Получават се при точка на кипене от

15. 61 до 62⁰C/40 mm Hg 145,5 г метилов естер на пирогрождената киселина, които са около 95% от теоретичния добив отнесени към използваното количество метакрилат на метакрилната киселина
16. 78 до 80⁰C/15 mm Hg 164 г етилов естер на пирогрождената киселина, които са около 94% от теоретичния добив отнесени към използваното количество етилакрилат на метакрилната киселина
17. 68 до 69⁰C/20 mm Hg 178 г 2-оксо-етилов естер на маслената киселина, които са около 92% от теоретичния добив отнесени към използваното количество етилов естер на етилакрилната киселина с практически 100%-на чистота.

ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Метод за хидролитична редукция на прекисни озонотизни продукти до съответните карбонилни съединения в при условията на реакцията инертен органичен разредител в присъствието на катализатор при водородно налягане от 0,01 до 2,0 МРа и при температури от -10 до 150⁰С, характеризиращ се с това , че като катализатор се използва монолит-катализатор.
2. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че монолит-катализатора се състои от носител покрит със слой от благороден метал.
3. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че носителя на катализатора се състои от метал.
4. Метод съгласно една от претенциите от 1 до 3, характеризиращ се с това, че като инертен органичен разредител се използва алкохол с 1 до 6 С-атома.
5. Метод съгласно една от претенциите от 1 до 4, характеризиращ се с това, че водородното налягане се поддържа в границите между 0,1 до 1,0 МРа.
6. Метод съгласно една от претенциите от 1 до 5, характеризиращ се с това, че се поддържа температура от 15 до 70⁰С.
7. Устройство за каталитична хидролиза на химически съединения с водород, съдържащо резервоар V за подлежащото на хидролиза съединение, помпа P за превеждане на химическото съединение, вентил VE за въвеждане на водорода и уред за измерване на налягането p, контейнер F с монолит-катализатор, съд G за поемане на реакционния разтвор, който съдържа съоръжение T за контролиране на температурата и устройствата E1 и E2 за отнемане на разтвора на продукта, циркуляционна помпа K за транспортиране на реакционния разтвор и съоръжение A

за вземане на проби, характеризиращо се с това, че резервоарът V, помпата P, вентилът за водорода VE, уредът за измерване на водородното налягане з, монолит-катализаторът F, съдът G, Циркулационната помпа K и съоръжението A за вземане на проби са свързани последователно с тръбопроводи предназначени за реакционния разтвор, при което се гарантира, че съединението подлежащо на хидролиза и водорода ще преминат в прав поток през монолит-катализатора F в съдът G за събиране на реакционния разтвор и при което освен това се гарантира, че реакционния разтвор може да премине от съда с помощта на циркуляционна помпа отново през монолит-катализатора.

8. Устройство съгласно претенция 7, характеризиращо се с това, че подлежащото на хидролиза химическо съединение е прекисен продукт на озонизата.

9. Устройство съгласно една от претенциите 7 или 8, характеризиращо се с това, че съдът G е свързан посредством тръбопровод с дестилационна инсталация D.

10. Метод съгласно една от претенциите от 1 до 6, характеризиращ се с това, че се прилага устройство съгласно претенция 7.

