



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 227249

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 23 11 82
(21) PV 8374-82

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ B 01 J 23/90

(40) Zveřejněno 29 07 83
(45) Vydáno 15 11 85

(75)
Autor vynálezu

ČERVENÝ LIBOR ing. CSc.,
MARHOUL ANTONÍN.
RŮŽIČKA VLASTIMIL ptof. ing. dr. DrSc.
SRNA VÁCLAV ing., PRAHA

(54)

Způsob aktivace Adkinsova katalyzátoru pro hydrogenolýzu 4-fenyl-1
3-dioxanu

Katalyzátor se aktivuje v prostředí 4-fenyl-1,3-dioxanu přímo v reaktoru, v kterém se provádí hydrogenolýza, přičemž se aktivace provádí v teplotním rozmezí 150 až 250 °C a reakční směs se rychle vyhřeje na tuto teplotu v interní nebo vodíkové atmosféře a vlastní aktivace se zahájí skokovým zvýšením tlaku vodíku na hodnotu 5 až 30 MPa za současného intenzivního míchání.

Vynález se týká způsobu aktivace Adkinsova katalyzátoru pro hydrogenolýzu 4-fenyl-1,3-dioxanu na 3-fenyl-1-propanol. Tento alkohol nachází použití především v parfumářství jako takový nebo jako meziprodukt pro přípravu esterů, aldehydů, kyselin a jiných sloučenin, použitelných též v parfumářství, farmaceutickém průmyslu, jako plastifikátory pro umělé hmoty a podobně. Výchozí dioxan se připraví snadno Prinsovou reakcí formaldehydu se styrenem v kyselém prostředí.

Pro hydrogenolýzu 4-fenyl-1,3-dioxanu jsou vhodné katalyzátory na bázi mědi, nejvhodnější pak na bázi $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$, jak je zřejmé například z čs. autorského osvědčení č. 198 081. Hydrogenolýza se provádí za vysokých teplot a tlaků, nejčastěji při teplotách kolem 200°C a tlacích 15 MPa.

V případech, kdy se reakce provádí v elektricky či parou vytápěném zařízení, je ohřev reakční směsi většinou dostatečně rychlý a aktivace katalyzátoru proběhne uspokojivým způsobem. Zvyšováním objemu reaktoru nebo změnou způsobu vyhřívání na méně účinný (ohřev kapalným přenášedlem tepla s nízkou intenzitou proudění), se rychlost ohřevu reakční směsi významně snižuje a průběh aktivace katalyzátoru pro danou reakci nemusí být vhodný. V daném případě hydrogenolýzy 4-fenyl-1,3-dioxanu se to pak projevuje tím, že katalyzátor má nižší aktivitu, což vede k neúměrnému prodlužování reakční doby, nedochází k totální konverzi 4-fenyl-1,3-dioxanu a katalyzátor takto aktivovaný je navíc neselektivní a v reakční směsi vzniká jako vedlejší produkt metylester 3-fenyl-propionové kyseliny. Jeho tvorba je z hlediska použití 3-fenyl-1-propanolu v parfumářském průmyslu nežádoucí, neboť se od hlavního produktu obtížně destilačně odděluje a zkresluje jeho vůňovou náotu.

Uvedené problémy řeší způsob aktivace Adkinsova katalyzátoru pro hydrogenolýzu 4-fenyl-1,3-dioxanu podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se katalyzátor aktivuje v prostředí 4-fenyl-1,3-dioxanu přímo v reaktoru, v němž se provádí hydrogenolýza, přičemž se aktivace provádí v teplotním rozmezí 150 až 250°C a reakční směs se rychle vyhřeje na tuto teplotu v inertní nebo vodíkové atmosféře a vlastní aktivace se zahájí skokovým zvýšením tlaku vodíku na hodnotu 5 až 30 MPa za současného intenzivního míchání. Základní účinek spočívá v zaktivování katalyzátoru, přičemž jediné na takto zaktivovaném katalyzátoru probíhá hydrogenolýza 4-fenyl-1,3-dioxanu s dostatečnou rychlostí a selektivitou. Pro zajištění dokonalého průběhu aktivace je nezbytné dodržet teplotní a tlakové rozmezí a zajistit dostatečně rychlý přísun vodíku ke katalyzátorovému povrchu. Při nižších teplotách, nižším tlaku vodíku a nedokonalém míchání probíhá formování katalyzátoru pomaleji a zřejmě jiným způsobem, neboť nesprávně zaktivovaný katalyzátor nelze převést do dostatečně aktivní a selektivní formy.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech konkrétního provedení.

P ř í k l a d 1

Do autoklávu o objemu 300 l bylo předloženo 150 l 4-fenyl-1,3-dioxanu a 15 kg katalyzátoru na bázi $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$, modifikovaného 5 % kysličníkem mangančitým. Autokláv byl vypláchnut dusíkem, poté vodíkem a byl v něm ponechán přetlak vodíku 0,5 MPa. Bylo započato s vyhříváním, realizovaným uváděním horkého oleje do pláště autoklávu. Reakční směs byla během půl hodiny vyhřáta na 150°C . Tlak vodíku byl skokově zvýšen na 10 MPa, míchání autoklávu bylo nastaveno na vysokou intenzitu. Došlo k rychlému vzrůstu teploty až na 200°C a teplota byla na této hodnotě udržována (občasným chlazením kondenzátem ve vnitřním hadu autoklávu) po dobu 3 hodin, tlak byl udržován dopouštěním vodíku na hodnotě 10 MPa. Konec reakce byl indikován zastavením poklesu tlaku v autoklávu. Kapalná reakční směs po zchlazení obsahovala vedle metanolu 2,4 % propylbenzenu, 96,6 % 3-fenyl-1-propanolu a 1 % 4-fenyl-1,3-dioxanu.

P ř í k l a d 2

Pokus byl proveden stejným způsobem jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že zbytkový tlak vodíku před zahříváním byl 6 MPa a reakční směs byla za intenzivního míchání postupně vyhřívána. K aktivaci katalyzátoru docházelo tak již při nižších teplotách a v důsledku toho i delší dobu než v příkladu 1.

Po dvou hodinách byly reakční podmínky upraveny na hodnoty, uvedené v příkladu 1. V důsledku nesprávně provedené aktivace katalyzátoru probíhala hydrogenolýza 4-fenyl-1,3-dioxanu 8 hodin a její průběh byl značně neselektivní. Kapalná reakční směs obsahovala po zchlazení vedle metanolu 26,8 % propylbenzenu, 56,8 % 3-fenyl-1-propanolu, 12,8 % metylesteru 3-fenylpropionové kyseliny a 3,6 % nezreagovaného 4-fenyl-1,3-dioxanu.

P Ř E D M Ě T V Ý N Á L E Z U

Způsob aktivace Adkinsova katalyzátoru pro hydrogenolýzu 4-fenyl-1,3-dioxanu, vyznačující se tím, že se katalyzátor aktivuje v prostředí 4-fenyl-1,3-dioxanu přímo v reaktoru, v němž se provádí hydrogenolýza, přičemž se aktivace provádí v teplotním rozmezí 150 až 250 °C a reakční směs se rychle vyhřeje na tuto teplotu v inertní nebo vodíkové atmosféře a vlastní aktivace se zahájí skokovým zvýšením tlaku vodíku na hodnotu 5 až 30 MPa za současného intenzivního míchání.