



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

260295
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 07 C 41/06

[22] Prihlášené 18 08 86
[21] (PV 6073-86.H)

[40] Zverejnené 16 05 88

[45] Vydané 15 04 89

[75]

Autor vynálezu

BALÁK JIŘÍ ing. CSc., SVOBODA JOSEF ing. CSc., PRIEVIDZA,
MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV,
PARTIZÁNSKE, KAVALA MIROSLAV ing. CSc., PRIEVIDZA

[54] Spôsob výroby 2,2-dialkoxypropánu

1

2

Spôsob výroby 2,2-dialkoxypropánu sa uskutočňuje dvojstupňovo tak, že zmes uhľovodíkov obsahujúca alén a metylacetylén v množstve 2 až 98 % hmot. (10 až 45 %) sa vedie pri teplote 100 až 250 °C (100 až 220 stupňov Celzia) do reakcie aspoň s jedným alifatickým alkoholom C₁ až C₅, prípadne tiež s prímiesami vody, za katalytického účinku zlúčeniny kovu I.a a/alebo II.b podskupiny periodického systému (soli dvojmočnej ortuti, zinku, kadmia, hydroxidy alebo soli alkalických kovov), pri mólovom pomere alkohol(y) : alén s metylacetylénom = 1:6 až 6:1 a tlaku 0,1 až 1 MPa. Reakčný produkt z prvého stupňa, hlavne po oddelení uhľovodíkov a prípadne dodaní ďalších množstiev acetónu a alkoholu sa vedie do druhého stupňa. V tomto pri -50 až 35 °C za spolupôsobenia kyslého kontaktu (katex v H-forme) prebieha kondenzácia a 2,2-dialkoxypropán sa obvykle izoluje.

Tento vynález sa týka výroby 2,2-dialkoxypropánu, v ktorom alkoxy skupiny sú s počtom uhlíkov 1 až 5, z dostupných petrochemických surovín za pomerne miernych reakčných podmienok a s využitím techniky i materiálove málo náročných katalyzátorov.

Dialkoxypropány čoraz väčšími nachádzajú uplatnenie nielen ako finálne výrobky, ale tiež medzi produkty v organických syntézach, vrátane priemyselnej organickej syntézy. Tak, dialkoxypropány ohrevom s nízkoparovitým oxidom hlinitým dávajú izopropenylalkylétery (rumunský pat. 79 846; Banciu M., Popescu A.: Bul. Inst. Politech. „Gheorghe Gheorghiu“ — Dej „Bucuresti“, ser. chim. — metal. 42, No 1, 101 (1980/)) a na vysokoparovitom pri teplote 275 až 500 stupňov Celzia až hexametylbenzén.

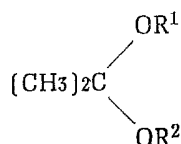
Rôzne reakcie dávajú so zlúčeninami obecného vzorca $\text{Me}_3\text{SiMn}(\text{CO})_5$ i za spolu pôsobenia oxidu uhoľnatého [Gladysz J. A., Marsi M.: *Organometallic* 1, 1 467 /1982/]; *Tetrahedron Lett.* **23**, 631 /1982/] ap. Avšak dialkylketály sa pripravujú reakciou ketónov s alkoholmi za prítomnosti kyslých kondenzačných katalyzátorov (USA pat. číslo 2 827 494) a spolupôsobenia 2,5 až 5 mólov bezvodého síranu meďnatého na mól ketónu.

Tak v prípade prípravy 2,2-dimetoxypropánu, napr. z 11,5 mólov acetónu a 23 mólov metanolu za katalytického účinku 1 mólu kyseliny chlorovodíkovej a spolupôsobenia 30 mólov bezvodého síranu vápenatého, vzniká hlavný produkt vo výťažku 87 % [vyložená prihláška patentu NSR 2 636 278]. Rýchlosť vzniku 2,2-dialkoxypropánu z acetónu a metanolu sa skúmala za prítomnosti rôznych katalyzátorov, vrátane 1-[dialkylamíno]-1-metoxycarbéniummetoxysulfátov (Kantlehner W., Gutbrot H. D.: Liebig's Ann. Chem. No 2, 246 /1980/).

Ukázalo sa, tiež, že na delenie jednotlivých zložiek reakčnej zmesi (acetón, voda, metanol, 2,2-dimetoxypropán) pripraveného 2,2-dimetoxypropánu je potrebná extrakčná alebo azeotropická destilácia (Bruner E., Scholz A.: *Chem. Ing. Techn.* 52, No 2, 164 /1980/; Bergovych V. V., Andrianova O. N.: *Chim. — farm. žur.* 17, č. 4, 454 /1983/).

Uvedené postupy si však vyžadujú ako surovinu okrem metanolu aj acetón. Napokon 2,2-dialkoxypropán ako reaktant pri príprave 2,2-dimetyl-4-hydroxy-1,3-benzodioxolu z pyrogallolu sa pripravil z 2-alkoxypropénu reakciou s metanolom v inertnom rozpúšťadle, zvlášť v toluéne, xyléne alebo v tetrachlóretyléne pri teplote 10 až 60 °C za katalytického účinku silnokyslého kationtu [V. Brit. pat. 1 386 094]. Postup si však vyžaduje čistý 2-alkoxypropén.

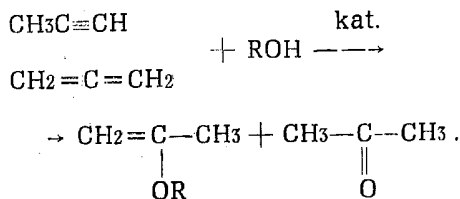
Podľa tohto vynálezu spôsob výroby 2,2-dialkoxypropánu obecného vzorca



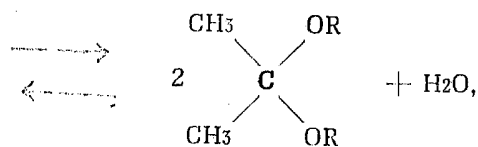
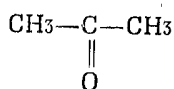
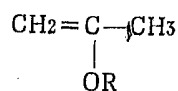
v ktorom R^1 a $R^2 =$ alkyl C_1 až C_5 , pričom R^1 a R^2 môžu byť totožné alebo rozdielne, sa uskutočňuje tak, že zmes uhľovodíkov obsahujúca alén a/alebo metylacetylén v množstve 2 až 98 % hmot. sa vedie do reakcie aspoň s jedným alifatickým alkoholom C_1 až C_5 alebo aspoň jedným alifatickým alkoholom C_1 až C_5 s prímiesami 0,01 až 25 percent hmot. vody za katalytického účinku najmenej jednej zlúčeniny kovu I. a/alebo II.b podskupiny periodického systému prvkov pri teplote 100 až 250 °C, mólovom pomere alkoholu k celkovému obsahu alénu a/alebo metylacetylénu 1:6 až 6:1 a tlaku 0,1 až 1 MPa, pričom reakčný produkt ako taký, alebo po oddelení uhľovodíkov, vrátane neskonvertovaného alénu a/alebo metylacetylénu, obsahujúci hlavne acetón, neskonvertovaný alkohol alebo alkoholy, 2-alkoxypropén alebo zmes 2-alkoxypropénov, sa vedie na kondenzáciu pri teplote —50 až 35 °C za spolupôsobenia kyslého katalyzátora alebo kombinácie kyslého so zásaditým katalyzátorom.

Výhodou spôsobu výroby podľa tohto vynálezu je surovínová dostupnosť, výroba sa zaobíde bez acetónu, možnosť zhodnotiť pomerne široký sortiment uhľovodíkových zmesí, obsahujúcich alén (1,2-propadién) a metylacetylén (propín). Potom prekvapujúce zistíte, že ak medziproduktom je zmes 2-alkoxypropénu, metanolu a navyše acetónu, vysoká rýchlosť kondenzácie je pri nízkych teplotách, zabezpečujúcich vysokú konverziu a selektivitu i bez odnímačov vody.

Spôsob výroby 2,2-dialkoxypropánu sa uskutočňuje v dvoch stupňoch, pričom v 1. stupni zo zmesi metylacetylénu s propadiénom a metanolu vzniká 2-alkoxypropopén a šťastí acetón:



V druhom stupni zmes alkylizopropenyl-éteru a acetónu v alkohole sa obvykle po oddelení uhľovodíkov na silnokyslom katalyzátore, ako silnej minerálnej kyseliny, sulfonovanom polymére alebo kopolymére, prípadne kombinovaným so zásaditým katalyzátorom (anexom), za nízkej teploty prevedie na žiadaný 2,2-dialkoxypropán



ktorý sa môže buď zakoncentrovať, alebo izolovať v čistom stave.

Prvý stupeň výroby vychádza z alkoholu alebo zmesi alkoholov C1 až C5 a zmesi uhľovodíkov obsahujúcich alén (1,2-propadién) a spravidla tiež metylacetylén, najčastejšie tzv. zvyšková C3-frakcia z delenia plynov, obsahujúca 2 až 55 % hmot. zmesi alénu s metylacetylénom. Reakcia sa uskutočňuje najvhodnejšie v parnej, resp. v plynnej fáze na tuhom katalyzátore pri teplote 100 až 250 °C, najvhodnejšie však v rozsahu teplôt 180 až 220 °C podľa druhu použitého katalyzátora. Pracuje sa pri tlaku 0,1 až 1,0 MPa, najlepšie však pri tlaku 0,2 až 0,6 MPa. Volí sa pritom priestorový, či kontaktný čas 5 až 35 s⁻¹, s výhodou 8 až 20 s⁻¹ a mólový pomer alkohol : metylacetylén s alénom = 1 : 6 až 6 : 1, výhodne 3 až 1 : 1.

Pre prvý stupeň sú vhodné suspendované, najlepšie však tuhé katalyzátory v lôžku, prípadne vo vznose, pričom ako účinnú zložku obsahujú najmenej jednu zlúčeninu kovu I. a podskupiny a/alebo II.b podskupiny periodického systému prvkov, najlepšie však II.b podskupiny periodického systému prvkov alebo zmesi I. skupiny a II.b podskupiny. Najvhodnejšie sú na báze zinku, kadmia a ortuti a medi, najčastejšie vo forme anorganických a/alebo organických solí.

Podľa tohto vynálezu možno aplikovať aj prekursor katalyzátorov (kovy), teda kovy, napr. alkalické kovy, lebo z nich sa za reakčných podmienok procesu rýchlo katalyticky účinné zlúčeniny vytvárajú. Účinná látka je najčastejšie nanosená na nosičoch neutrálneho, zásaditého, najmä však kyslého charakteru, napr. na aktívnom uhlí, na oxide hlinitom, zvlášť γ-alumíne, na hlinitokremičitanoch, prírodných a hlavne syntetických zeolitoch, organických sulfonovaných polyméroch, teda ionitoch, predovšetkým kationitoch, ako sulfonovanej kopolymérnej styren-divinylbenzénovej živici, sulfonovanom polypropyléne ap. Pritom katalyzátory kyslého charakteru, ako je napr. zlúčenina ortuti nanosená na silnokyslom katexe (sulfonová kopolymérna styren-divinylbenzénová živica), majú približne na po-

lovicu — SO₃H skupín viazané Hg²⁺ ióny.

Katalyzátory tohto typu sa používajú v 1. stupni syntézy, najvhodnejšie pri teplote 100 až 130 °C. Pri konverzii metylacetylénu s alénom okolo 30 % vzniká prevážne acetón, jeho mólový pomer k 2-alkoxypropénu v produkte je 10 až 20 : 1.

Iným typom tuhých katalyzátorov používaných v prvom stupni syntézy 2,2-dialkoxypropánu podľa tohto vynálezu sú soli zinku alebo kadmia s organickými kyselinami, prípadne ich zmesi, nanosené na nosičoch, napr. na aktívnom uhlí. Vhodné sú najmä octany, propiónany, maselnany, naftenany, zinočnaté, kademnaté a ich zmesi. Obsah týchto solí v katalyzátoroch býva v rozsahu 10 až 40 % hmot., najčastejšie 25 až 35 % hmot. Tieto katalyzátory sa prípadne kombinujú s hydroxidmi alkalických kovov.

Na katalyzátoroch uvedeného typu sa pracuje hlavne pri teplotách v rozsahu 170 až 230 °C. Reakčná zmes po opustení reaktora obvykle obsahuje 15 až 40 % hmot. 2-alkoxypropénu (alkylizopropenyléteru) a 20 až 5 % hmot. acetónu. Nezreagovaný metylacetylén s alénom sa recyklujú alebo sa spolu so zvyškom C3-frakcie vracajú do pyrolýzy. V krajnom prípade sa využijú ako palivo.

Druhý stupeň výroby 2,2-dialkoxypropánu sa uskutočňuje kyselinami katalyzovanou konverziou reakčnej zmesi z prvého stupňa, pričom acetón i alkylizopropenyléter (2-alkoxypropén) s alkoholom reagujú na 2,2-dialkopropán. Reakciu možno katalyzovať silnými minerálnymi kyselinami kvapalnými i „ansolvokyselinami“, hlinitokremičitanmi, zvlášť aktivovanými, akým je napr. biellaca hlínka, aktivovanými prírodnými i syntetickými zeolitmi ap. Ďalej organickými sulfokyselinami, najmä však sulfonovanými polymermi a kopolymermi, ako sulfonovanou kopolymérnou styren-divinylbenzénovou živcou v H-forme ap. Zvlášť vhodný je silno kyslý katex makroporézneho alebo gélového typu, prevedený do H-formy štandardným spôsobom.

Vhodná reakčná teplota v druhom stupni je —50 až 35 °C. Pretože reakcia je rovnovážna a prebieha pomerne rýchlo, obvykle vystačí s kontaktným časom 5 až 30 min. Reakčná rýchlosť síce vzrastá s teplotou, ale súčasne sa znižuje rovnovážna koncentrácia 2,2-dialkoxypropánu v reakčnej zmesi. Preto je výhodné, ak sa zvyšková kyslosť reakčnej zmesi neutralizuje bežnými zásadami, najvhodnejšie pomocou anexov, resp. anionitov.

Dosahuje sa tým stabilita zloženia produktu pri zvýšení teploty, skladovaní i izolácii zložiek. Uvedená neutralizácia sa najvhodnejšie uskutočňuje vedením reakčnej zmesi, ktorá opúšťa vrstvu katalyzátora pri teplote syntézy cez vrstvu silného anexu, prevedeného do aktívnej formy bežným spôsobom.

Vzhľadom na rovnovážnosť reakcie je výhodné odstraňovať z reakčnej zmesi 2,2-dialkoxypropán i vodu. Z reakčnej zmesi po druhom stupni syntézy možno izolovať 2,2-dialkoxypropán pomerne vysokej čistoty extrakciou vhodným roztokom hydroxidov alkalických kovov a prípadne 2,2-dialkoxypropán prečistiť destiláciou za zníženého tlaku. Vhodná je tiež rektifikácia alebo špeciálne destilačné procesy (Beregovych V. V. a i.: *Chim. farm. ž.* **17**, 454 /1983/; Brunner E. a i.: *Chem. Ing. Tech.* **52** (2), 164 /1980/).

Na výrobu 2,2-dialkoxypropánu možno použiť jednak jednotlivé alkoholy C₁ až C₅, ako aj ich zmesi, prípadne i s prísadami iných kyslíkatých zlúčenín, ako aj uhľovodíkov.

V prvom i druhom stupni spôsobu výroby podľa tohto vynálezu je vhodné do surovín a medziproduktov dávať inhibítory voľnoradikálových reakcií. Spôsob výroby v oboch stupňoch možno uskutočňovať pretržite, polopretržite, ale najvhodnejší je kontinuálny postup.

Ďalšie údaje o uskutočňovaní spôsobu podľa tohto vynálezu, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Tlakový prietochový reaktor objemu 15 cm³, vystrojený reguláciou tlaku a teploty, sa naplní 9,8 g katalyzátora, ktorý obsahuje 23,1 percent hmot. octanu zinočnatého na aktívnom uhlí.

Aktívne uhlie má špecifický povrch 750 metrov²/g, maximum pórov s polomerom okolo 100 nm a celkovým objemom pórov 0,36 cm³/g. Použitie aktívne uhlie má veľkosť zŕn 0,36 až 0,63 mm a špecifický povrch 229 m²/g. Po vytlačení vzduchu dusíkom sa reaktor vyhreje na 160 °C a začne sa dávkovať 7,0 cm³/h kvapalného metanolu pomocou tlakového čerpadla a 5,5 dm³/h plynnej C₃-frakcie z tlakového zásobníka.

C₃-frakcia obsahuje spolu 31 % hmot. metylacetylénu s alénom. Tlak v systéme sa udržiava na 0,6 MPa. Po ustálení podmienok asi po 1 h sa teplota v reaktore postupne upraví na 180 až 185 °C. Počas syntézy sa udržiava v nástreku mólový pomer metanol : metylacetylén s propadiénom na hodnotu 2,5 až 2,8 : 1. Po 3 h ustálenej kontinuálnej prevádzky odplynená vzorka produktu obsahuje (% hmot.) 7,0 2-metoxypropénu, 8,1 acetónu, 0,5 uhľovodíkov a zvyšok tvorí metanol. Počas dlhodobej prevádzky pri poklese aktivity katalyzátora je vhodné postupne zvyšovať teplotu v reaktore až na 230 °C. Pri ďalšom zvyšovaní teploty syntézy však dochádza k silnému poklesu aktivity katalyzátora následkom tvorby polymérov na jeho aktívnych centrách.

Reakčná zmes z prvého stupňa syntézy, má vyššie uvedené zloženie, udržiavaná v zásobníku pri teplote -5 °C, sa piestovým čerpadlom dávkuje rýchlosťou 465 g/h do

hornej časti vertikálnej situovaného reaktora cez chladiaci had, ponorený do termostatu. Chladiaci had z nehrdzavejúcej ocele má vnútorný priemer 3 mm a temperovaný dĺžku 6,5 m. Sklenený rúrkový plášťovaný reaktor má vnútorný priemer 19 mm a dĺžku 90 cm. V dolnej časti je naplnený 50 cm³ anionitu (anexu Ostion AD v OH-forme), hornú časť náplne tvorí 150 cm³ silného kationtu (katexu Ostion KS v H-forme) v aktívnej forme.

Všetky neponorené časti potrubia i samotný reaktor sú dobre tepelne izolované. V termostate, naplnenom etanolom sa udržiava teplota -37 °C. Chladiace médium z termostatu súčasne cirkuluje plášťom reaktora, čím sa v hornej časti reaktora udržiava teplota -25 °C. Zo spodnej časti reaktora sa reakčná zmes plynule odvádza do zásobníka cez vonkajší odvodušený prepád vo výške asi 4 cm nad hornou hranicou vrstvy katexu.

Pomery v reaktore vrátane konverzie sa ustália po prejdení asi 300 cm³ reakčnej zmesi katalytickým lôžkom. Produkt, získaný po ustálení pomerov v reaktore, obsahuje (% hmot.) podľa analýzy chromatografiou kvapalina—plyn 0,1 metylizopropenyléteru, 17,3 2,2-dimetoxypropánu, 3,8 acetónu a 76,8 metanolu, čo zodpovedá konverzii metoxypropénu 98 % a acetónu 52 %. Okrem uvedených látok sú v produkte prítomné uhľovodíky a voda.

Príklad 2

Syntéza 2,2-dimetoxypropánu sa uskutočňuje v prvom i druhom stupni podobným postupom na rovnakom zariadení ako popisuje príklad 1. V prvom stupni syntézy sa však použije 9,8 g zmesného Cd-Zn katalyzátora s veľkosťou zŕn 0,36 až 0,63 mm. Tento katalyzátor sa pripraví nanosením 11,5 % hmot. octanu kadmátového a 11,5 % hmot. octanu zinočnatého na aktívne uhlie rovnakého typu ako v príklade 1. Do reaktora sa dávkuje 5,7 cm³/h kvapalného metanolu a 6,0 dm³/h plynnej C₃-frakcie, čo zodpovedá mólovému pomeru metanol : metylacetylén s propadiénom = 1,9 : 1.

V reaktore sa udržiava tlak 0,55 MPa a teplota 180 °C, ktorú však pri dlhodobom chode možno postupne zvýšiť až na 220 °C v záujme zachovania konštantnej konverzie. Odplynená syntéza zmes za reaktorom obsahuje (% hmot.) 30,1 2-metoxypropénu, 20,2 acetónu a 0,45 uhľovodíkov v metanole. Táto zmes sa v druhom stupni syntézy rýchlosťou 96 g/h dávkuje cez 150 cm³ silného katexu v H-forme (Wofatit Ok-80, makroporézny typ) a 50 cm³ anexu Wofatit SBK. V termostate sa udržiava teplota -38 °C a v hornej časti reaktora -30 °C. Produkt obsahuje (% hmot.) okrem uhľovodíkov a vody stopy 2-metoxypropénu, 58,3 2,2-dimetoxypropánu, 11,5 acetónu a 26,7 metanolu.

Konverzia 2-metoxypropénu je prakticky 100 % a konverzia acetónu 42 %.

Príklad 3

Postupuje sa podobne a na rovnakom zariadení ako v príkladoch 1 a 2. V prvom stupni syntézy sa použije 13 g katalyzátora na báze ionexu a nástrek 3,0 cm³/h kvapalného metanolu a 5,5 dm³/h plynnej pyrolýznej C₃-frakcie pri tlaku 0,4 MPa a teplote v reaktore 120 °C. Mólový pomer metanol : metylacetylén s propadiénom je 1,1 : 1. Katalyzátor sa pripraví z katexu Ostion KS a chloridu alebo síranu ortuťnatého tak, že 50 % H⁺ iónov sa nahradí Hg²⁺ iónmi. Výsledná reakčná zmes po „odplynení“ obsahuje (% hmot.) 10,0 acetónu a 0,5 uhľovodíkov, zvyšok tvorí metanol.

Reakčná zmes z prvého stupňa syntézy sa dávkuje rýchlosťou 470 g/h cez 150 cm³ katexu (Ostion Ks) v H-forme a 50 cm³ anexu (Ostion AD) pri teplote v termostate -44 °C a v hornej časti reaktora -31 °C. Produkt obsahuje (% hmot.) 10,7 2,2-dimetoxypropánu, 3,9 acetónu, 83,1 metanolu, vodu a uhľovodíky, čo zodpovedá konverzii acetónu 60 %.

Príklad 4

Pracuje sa na rovnakom zariadení a podobným spôsobom ako v príkladoch 1 až 3, avšak v prvom stupni sa nastrekuje 7,0 cm³ za hodinu kvapalného metanolu a 5,5 dm³/h plynnej pyrolýznej C₃-frakcie (mólový pomer metanol : metylacetylén s propadiénom) je 2,6 : 1 na 9,8 g katalyzátora, ktorý má veľkosť zŕn 0,36 až 0,63 mm a špecifický povrch 229 m²/g. Katalyzátor sa pripraví nanosením 30 % hmot. octanu kademnatého na aktívne uhlie rovnakého typu ako v príklade 1. Pri tlaku 0,55 MPa a teplote 180 °C sa získa produkt, obsahujúci (% hmot.) 20,0 2-metoxypropénu, 7,0 acetónu a 0,48 uhľovodíkov v metanole. Pri poklese aktivity katalyzátora možno reakčnú teplotu postupne zvýšiť na 200 až 220 °C.

Produkt prvého stupňa syntézy sa rýchlosťou 266 g/h vedie cez 150 cm³ silného katexu v H-forme gélového typu Varion KS a 50 cm³ anexu Varion AD pri teplote -41 stupňov Celzia v termostate a -31 °C v hornej časti reaktora.

Získaná zmes obsahuje (% hmot.) 0,24 2-metoxypropénu, 32,91 2,2-dimetoxypropénu, 4,49 acetónu, 61,07 metanolu, vody a uhľovodíky. Konverzia 2-metoxypropénu je 99 %, konverzia acetónu 35 %.

Príklad 5

Do tlakového aparátu popísaného v príklade 1 sa dá katalyzátor na báze zinku a kadmia, charakterizovaný v príklade 2. Postupuje sa podobne ako v príklade 1, avšak po vyhriatí reaktora na 160 °C sa začne

dávkať 15 cm³/h kvapalného butanolu a 5,5 dm³ plynnej C₃-frakcie z tlakového zásobníka. Zloženie C₃-frakcie je takisto uvedené v príklade 1. Tlak v reakčnom systéme sa udržiava na 0,6 až 0,65 MPa. Po ustálení podmienok teplota dosahuje 180 až 185 °C a po 1 h sa zvýši až na 200 až 220 °C. Po ďalších 3 h ustálenej kontinuálnej prevádzky „odplynená“ vzorka produktu obsahuje (% hmot.) 20,2 2-(n-butoxy)propénu, 15,3 acetónu a 0,35 uhľovodíkov v n-butanele.

Táto zmes sa v druhom stupni syntézy rýchlosťou 100 g/h dávkuje cez 150 cm³ silnokyslého katexu a 50 cm³ anexu (obidva ionity sú špecifikované v príklade 2). Reakčná teplota sa udržiava na hodnote -30 až -28 °C. Produkt obsahuje okrem uhľovodíkov a vody (v % hmot.) stopy 2-(n-butoxy)propénu, 25,5 2,2-di-(n-butoxy)propánu a 10,1 acetónu v n-butanele. Konverzia 2-(n-butoxy)propénu je prakticky 100 % a acetónu 35,2 %.

Príklad 6

Do vysokotlakového mikroreaktora charakterizovaného v príklade 1 sa nasype katalyzátor špecifikovaný v príklade 4. Podobne ako v príklade 1 sa nadávkuje 7,0 cm³/h metanolu, 11 dm³/h pyrolýznej C₃-frakcie (mólový pomer metanol : zmes metylacetylénu s alénom = 1,3 : 1) pri tlaku 0,55 MPa a teplote v reaktore 180 °C. Pri dlhodobom chode reaktora možno zvyšovať teplotu na 200 až 220 °C. V „odplynenej“ reakčnej zmesi je 2,2 % hmot. acetónu, 10,3 % hmot. 2-metoxypropénu a 0,4 % hmot. uhľovodíkov.

Produkt z prvého stupňa syntézy sa vo vsádkovom reaktore schladí na teplotu -40 stupňov Celzia a pridajú sa 3 % mól. monohydrátu kyseliny p-toluénsulfónovej, počítané spolu na acetón a 2-metoxypropén. Táto reakčná zmes sa za uvedených podmienok mieša počas 3 h. Reakcia sa ukončuje neutralizáciou katalyzátora hydroxidom draselným v 10 %-nom nadbytku. Konverzia acetónu dosahuje 16,6 % a 2-metoxypropénu 91,8 % na vzniknutý 2,2-dimetoxypropán. Podobné výsledky v druhom stupni sa získavajú i pri použití minerálnych kyselín, najmä kyseliny sírovej, trihydrogénfosforečnej a tiež bórtrifluoridmetanolátom ako katalyzátormi.

Príklad 7

Postupuje sa podobne ako v príklade 6, len do produktu z prvého stupňa syntézy vo vsádkovom reaktore sa miesto 3 % mól. monohydrátu kyseliny p-toluénsulfónovej pridá 0,5 % mól. kyseliny sírovej a 2 % mól. kyseliny trihydrogénfosforečnej. Konverzia acetónu dosahuje 17,4 % a 2-metoxypropénu 92,7 % na 2,2-dimetoxypropán.

Príklad 8

Pracuje sa na rovnakom zariadení a podobným postupom ako v príkladoch 1 až 3, pričom sa použije 10 g katalyzátora, pozostávajúceho zo 40 % hmot. hydroxidu sodného na aktívnom uhlí. Použitím nástreku surovín špecifikovaných v príklade 1 sa získava produkt tohto zloženia (v hmot. %): 11,1 % hmot. 2-metoxypropénu, 4,2 % acetónu, 0,5 % uhľovodíku. Zvyšok tvorí metanol. Reakčná zmes sa ďalej spracováva podľa príkladu 1 nízkoteplnou kondenzáciou. Získa sa produkt obsahujúci 0,2 % hmot. 2-metoxypropénu, 17,1 % hmot. dimetoxypropánu, 3,6 % hmot. acetónu a zvyšok tvorí metanol.

Príklad 9

Pracuje sa na rovnakom zariadení a inak podobným postupom ako v príkladoch 1 až 3, len ako katalyzátor prvého stupňa procesu sa použije hydroxidom draselným impregnovaný γ -oxid hlinitý s obsahom 30 % hmot. KOH. Pri využití nástrekov a technologických parametrov ako v príklade 1 sa získa produkt o zložení (v hmot. %): 13,1 % 2-metoxypropénu, 2,2 % acetónu, 0,5 % uhľovodíku a zvyšok tvorí metanol. Reakčná zmes sa ďalej spracúva podľa príkladu 1 nízkoteplnou kondenzáciou za vzniku surového produktu tohto zloženia (v hmot. percentách): 0,1 % 2-metoxypropénu, 17,3

percent 2,2-dimetoxypropánu, 3,7 % acetónu a zvyšok tvorí metanol.

Príklad 10

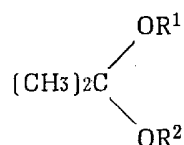
Pracuje sa na podobnom zariadení a podobným postupom ako v príklade 1, len dávkovaný metanol obsahuje 0,5 % hmot. vody. Získaný medziprodukt z I. stupňa obsahuje (v % hmot.): 3,1 % 2-metoxypropénu, 12,4 percent acetónu, 0,6 % uhľovodíkov a zvyšok tvorí metanol. Reakčná zmes sa podľa príkladu 1 spracuje nízkoteplnou kondenzáciou za vzniku produktu o zložení (v % hmot.): 0,05 % 2-metoxypropénu, 15,5 % 2,2-dimetoxypropánu, 5,6 % acetónu a zvyšok tvorí metanol.

Príklad 11

Postupuje sa podobne ako v príklade 10, len do medziproduktu sa pridá zmes acetónu s metanolom tak, že jeho zloženie sa upraví na (v % hmot.): 2,48 % 2-metoxypropénu, 21,9 % acetónu, 0,48 % uhľovodíkov a 75,1 % metanolu. Reakčná zmes sa podľa príkladu 1 spracuje nízkoteplnou kondenzáciou, len miesto sulfonovanej kopolymérnej styrén-divinylbenzénovej živice sa použije podobné množstvo sulfonovaného polypropylénu zrnienia 0,5 až 1 mm. Vzniká produkt zloženia (v % hmot.): 0,03 % 2-metoxypropénu, 28,4 % 2,2-dimetoxypropánu, 3,9 % acetónu a zvyšok tvorí metanol.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby 2,2-dialkoxypropánu vzorca



v ktorom R^1 a R^2 = alkyl C_1 až C_5 , pričom R^1 a R^2 môžu byť totožné alebo rozdielne, vyznačený tým, že zmes uhľovodíkov obsahujúca alén a/alebo metylacetylén v množstve 2 až 98 % hmot. sa vedie do reakcie aspoň s jedným alifatickým alkoholom C_1 až C_5 alebo aspoň jedným alifatickým alkoholom C_1 až C_5 s prímiesami 0,01 až 25 % hmot. vody za katalytického účinku najmenej jednej zlúčeniny kovu I.a a/alebo II.b podskupiny periodického systému prvkov pri teplote 100 až 250 °C, mólovom pomere alkoholu k celkovému obsahu alénu a/alebo metylacetylénu 1:6 až 6:1 a tlaku 0,1 až 1 MPa, pričom reakčný produkt ako taký alebo po oddelení uhľovodíkov, vrátane ne-

skonvertovaného alénu a/alebo metylacetylénu, obsahujúci hlavne acetón, neskonvertovaný alkohol alebo alkoholy, 2-alkoxypropén alebo zmes 2-alkoxypropénov sa vedie na kondenzáciu pri teplote -50 až 35 °C za spolupôsobenia kyslého katalyzátora alebo kombinácie kyslého so zásaditým katalyzátorom.

2. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačený tým, že zmes uhľovodíkov tvorí zvyšková C_3 -frakcia z delenia pyrolýznych plynov, obsahujúca 2 až 55 % hmot. zmesi alénu s metylacetylénom.

3. Spôsob výroby podľa bodu 1 a prípadne 2, vyznačený tým, že katalyzátorom v prvom stupni reakcie alénu a metylacetylénu s alifatickým alkoholom C_1 až C_5 alebo alifatickým alkoholom C_1 až C_5 s prímiesami vody je najmenej jedna zlúčenina kovu I.a podskupiny periodického systému prvkov, s výhodou hydroxid sodný alebo hydroxid draselný na nosiči a/alebo II.b podskupiny, s výhodou oxid zinočnatý, oxid kadmennatý, octan zinočnatý, octan kadmennatý alebo ich zmes na nosičoch.

4. Spôsob výroby podľa bodov 1 až 3, vyznačený tým, že do reakčného produktu ako takého alebo po oddelení uhľovodíkov vrátane neskonvertovaného alénu a/alebo metylénacetylénu sa dodá ďalší kyslíkatý medziprodukt, ako acetón, alkohol alebo 2-al-

koxypropén a vedie sa na kondenzáciu pri teplote -50 až 35°C .

5. Spôsob výroby podľa bodov 1 až 4, vyznačený tým, že vytvorený 2,2-dialkoxypropán sa izoluje, ako extrakciou a/alebo rektifikáciou a/alebo extrakčnou rektifikáciou.