



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

235 794

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 04 83
(21) PV 2985-83

(51) Int. Cl.³ B 01 J 21/04,
B 01 J 23/02,
C 07 C 29/132

(40) Zveřejněno 17 09 84
(45) Vydáno 01 12 86

(75)

Autor vynálezu VÍT ZDENĚK ing.,
NONDEK LUBOMÍR ing.CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby směsných aldolizačních katalyzátorů na bázi oxidu hlinitého a uhličit-
tanů vápenatého, barnatého a hořečnatého

Způsob výroby směsných aldolizačních katalyzátorů na bázi oxidu hlinitého a uhličitánů vápenatého, barnatého a hořečnatého, při němž se sražením, obsahující hydrogel oxidu hlinitého a uhličitán vápenatý, hořečnatý nebo barnatý, připravená sražením vodných roztoků rozpustných solí hlinitých a vápenatých, hlinitých a hořečnatých nebo hlinitých a barnatých, jako dusičnanů, chloridů nebo síranů, příp. v jejich vzájemné kombinaci roztokem uhličitanu amonného za přídavku amoniaku, při pH sraženého roztoku 7,5 až 13, s výhodou 8 až 10, při teplotě roztoku 5 až 100 °C, s výhodou 15 až 60 °C, kalcinuje při teplotě 300 až 700 °C, s výhodou 400 až 600 °C, přičemž množství těchto solí jsou volena tak, aby obsah uhličitánů v konečném produktu byl 2 až 80 %, s výhodou 20 až 60 %. Aldolizační katalyzátory podle tohoto vynálezu mohou nalézt použití zejména při syntéze poloproduktů pro průmyslovou výrobu změkčovadel plastických hmot, příp. rozpouštědel, farmaceutických výrobků aj.

Předmětem vynálezu je způsob výroby směsných aldolizačních katalyzátorů na bázi oxidu hlinitého a uhličitany vápenatého, barnatého a hořečnatého.

Aldolizace aldehydů a ketonů se obvykle provádí za katalýzy vodnými roztoky bází, jimiž jsou nejčastěji alkalické hydroxidy, aminy atp. Při aldolizaci, prováděné ve vodném roztoku, je nutno do reakční směsi doplňovat roztok katalyzátoru, neboť v průběhu reakce dochází k jeho ředění reakční vodou. Část roztoku katalyzátoru se vypouští do odpadu. Reakční produkty je nutno navíc zbavit alkálií promýváním vodou. Vzniká tak problém s bázeckými odpadními vodami, znečištěnými organickými látkami. Tyto problémy lze odstranit použitím dostatečně aktivního pevného katalyzátoru, reakční směsi pak stačí zpracovat rektifikací.

Pevnými katalyzátory aldolizačních reakcí mohou být oxidy kovů, často ve formě směsných katalyzátorů, jako např. ZnO-ZrO_2 (US pat. 2 549 508), $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ (US pat. 2 530 987), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ (US pat. 2 429 361), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ (US pat. 3 410 909), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-CaO}$ (Brit. pat. 688 207), $\text{MgO-SiO}_2\text{-CaCO}_3$ (US pat. 3 155 730), MgO-MoO_3 (Fr. pat. 1 344 591), dále oxychloridy, hydroxidy a uhličitany Ba, Ca, Cu, Al, Mn, Fe, Sn, Pb, pevné kyseliny P, W, Sn, či kyselé soli NaHSO_4 , např. kyselý síran sodný (US pat. 2 130 592), ale i kovy na nosiči, jako např. $\text{SiO}_2\text{-Sn}$ (US pat. 3 542 878). Tyto katalyzátory byly převážně použity pro aldolizace alifatických aldehydů a ketonů, jako např. acetaldehydu, butyraldehydu, acetonu, methylethylketonu aj., v plynné nebo kapalně fázi.

Z hlediska objemu výroby je jednou z nejdůležitějších průmyslově prováděných aldolizací reakce butyraldehydu na 2-ethylhexenal, katalyzovaná vodným roztokem NaOH. Z pevných katalyzátorů, připadajících v úvahu pro výrobu 2-ethylhexenalu, byl popsán cíno-

vý katalyzátor, s nímž lze zkonvertovat butyraldehyd na 2-etylhexenal s 97 % selektivitou (US pat. 3 542 878). Nevýhodou je však práce v plynné fázi, tím i vysoká reakční teplota a dále, za účelem zpomalení deaktivace katalyzátoru, nutnost přidávat do reakční směsi vodík, který udržuje cínový katalyzátor v redukováném, aktivním stavu. Pro stejnou reakci je popsáno použití směsného katalyzátoru MgO-MoO_3 (Fr. pat. 1 344 591), s nímž lze při teplotě 176°C v kapalné fázi za tlaku dosáhnout 90 % selektivity reakce na 2-etylhexenal. Oba tyto katalyzátory jsou nevýhodné v tom, že obsahují poměrně drahé kovy - cín nebo molybden. Tuto nevýhodu nemají směsné katalyzátory $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (Nondek L., Málek J.: Chem. Prům. 30, 74, 1980), které vykazují v aldolové kondenzaci butyraldehydu při 180°C rovněž vysokou selektivitu a oproti čistému oxidu hlinitému o 44 % resp. o 74 % vyšší aktivitu.

Nový typ směsných katalyzátorů, který byl nyní připraven, obsahuje jako modifikační příměsi k oxidu hlinitému uhličitany kovů druhé hlavní skupiny, tj. vápníku, hořčíku nebo barya a vyznačuje se ještě vyšší aktivitou. Např. katalyzátor, obsahující oxid hlinitý a uhličitan vápenatý v molárním poměru 1:1, vykazuje v aldolové kondenzaci butyraldehydu při 180°C vzhledem k samotnému oxidu hlinitému aktivitu o 150 % vyšší. Selektivita na 2-etylhexenal se při použití těchto katalyzátorů pohybuje kolem 95 %, je tedy srovnatelná se selektivitou všech již dříve popsaných katalyzátorů. Výhodou oproti katalyzátorům obsahujícím cín a molybden (US pat. 3 542 878, Fr. pat. 1 344 591) je nižší cena. Katalyzátory není nutno před reakcí, kromě mírného předsušení, aktivovat složitým způsobem, jako to např. vyžaduje katalyzátor $\text{SiO}_2\text{-Sn}$ a navíc, několikrát použitý katalyzátor lze spálením úsad opět regenerovat.

Zjistili jsme, že nové katalyzátory jsou dále vhodné pro aldolizace propionaldehydu a acetonu, kde lze rovněž dosáhnout vysoké selektivity reakcí. Např. v aldolové kondenzaci propionaldehydu při 150°C lze dosáhnout výtěžku 2-metylpentenalů 90 %, což je podstatně více, než maximální výtěžek 57 %, dosažený na katalyzátoru pemza-KOH při 300°C (F. Wolf, A. Losse, J. Mücke: J. Prakt. Chem. 313, 145, 1971).

Výše uvedené katalyzátory, obsahující oxid hlinitý a uhličitany vápníku, hořčíku nebo barya, představují nový typ katalyzátoru, který dosud nebyl popsán. Připravují se spolusrážením směsí vodných roztoků rozpustných solí - dusičnanů, síranů nebo chlori-

dů - hlinitých a vápenatých, hořečnatých nebo barnatých, jejichž množství jsou volena tak, aby výsledný produkt obsahoval 2 až 80 % uhličitana příslušného kovu druhé hlavní skupiny, s výhodou 20 až 60 %, přebytkem roztoku uhličitana amonného až 200 % za přídavku vodného amoniaku k dosazení alkalické reakce sráženého roztoku, pH 7,5 až 13, při teplotě roztoků 5 až 100°C, s výhodou 15 až 60°C. Srážená hmota se odfiltruje a vysuší při teplotě 100 až 250°C, s výhodou 100 až 150°C a dále kalcinuje při teplotách 300 až 700°C, s výhodou 400 až 600°C po dobu alespoň 1 hodiny v proudu plynu, kterým může být vzduch, kyslík apod. Před reakcí stačí tyto katalyzátory 5 až 30 min předsušit při teplotě 60 až 140°C, s výhodou 70 až 120°C. Po provedené reakci se z reakční směsi katalyzátor odfiltruje. Několikrát použitý katalyzátor lze regenerovat spálením organických úsad při teplotách nad 300°C v proudu kyslíku či vzduchu a opět použít pro reakci.

Dále uvedené příklady blíže popisují způsob přípravy těchto katalyzátorů a jejich použití při aldolizacích některých aldehydů a ketonů, aniž by vymezovaly nebo omezovaly rozsah platnosti vynálezu.

Příklad 1

V minimálním množství vody bylo rozpuštěno 250 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 80 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a přilít nasycený roztok, obsahující 270 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a 100 ml 15 % NH_4OH . Sráženina byla odfiltrována, sušena 8 h při 130°C a kalcinována 2,5 h při 450°C. Po ochlazení na vzduchu byla nadrcena na zrnění 0,2 až 1 mm.

Do autoklávu objemu 0,1 l bylo naváženo 5 g takto připraveného katalyzátoru $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$, předsušeného 10 min. při 100°C, přilito 80 ml butyraldehydu a reaktor vyhřát na teplotu 180°C (tlak 1,1 MPa, 60 kyvů za min). Celková reakční doba, včetně ohřevu na reakční teplotu, byla 3,5 h. Během této doby zkonvertovalo 97 % butyraldehydu, s 94 % selektivitou na 2-etylhexenal.

Příklad 2

V minimálním množství vody bylo rozpuštěno 750 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, přilít 95°C horký roztok, obsahující 130 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ a po promíchání přidán nasycený roztok, obsahující 800 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a 80 ml 25 % NH_4OH . Sráženina byla odfiltrována, sušena 8 h při 150°C,

dále kalcinována 3 h při 530°C v proudu vzduchu a po ochlazení nardrcena na zrnění 0,2 až 1 mm.

Analogicky jako v příkladu 1 bylo do autoklávu nasazeno 10 g takto připraveného katalyzátoru $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaCO}_3$, předsušeného 15 min. při 85°C, přilito 80 ml propionaldehydu a reaktor vyhřát na 150°C. Během 3 h zkonvertovalo 95 % propionaldehydu, se selektivitou 95 % na 2-metylpentenal.

Příklad 3

Použitý katalyzátor z příkladu 2 byl vysušen a regenerován kalcinací v proudu vzduchu v trubkové peci 1 h při 450 až 500°C. Po ochlazení byl opět, stejně jako v příkladu 2, použit pro aldolizaci propionaldehydu. Aktivita takto regenerovaného katalyzátoru klesla o 7 %, selektivita na 2-metylpentenal se nezměnila.

Příklad 4

V laboratorní aparatuře, složené ze Soxhletova extraktoru, varné baňky a zpětného chladiče, byla testována aktivita katalyzátoru $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$, připraveného podle příkladu 1, v přípravě diacetonalkoholu z acetonu.

Pro reakci bylo použito 400 ml acetonu a 15 g katalyzátoru. Reakce byla vedena 18 h při bodu varu reakční směsi za normálního tlaku. Rektifikací reakční směsi bylo izolováno 110 ml diacetonalkoholu a zbytek nezreagovaného acetonu. Obsah mesityloxiidu v produktu byl nižší než 3 %. Plynově chromatografickou analýzou nebyly v diacetonalkoholu zjištěny další příměsi.

Aldolizační katalyzátory podle tohoto vynálezu mohou nalézt použití zejména při syntéze poloproduktů pro průmyslovou výrobu změkčovadel plastických hmot, příp. rozpouštědel, farmaceutických výrobků aj.

Způsob výroby směsných aldolizačních katalyzátorů na bázi oxidu hlinitého a uhličitanů vápenatého, barnatého a hořečnatého, vyznačený tím, že sraženina obsahující hydrogel oxidu hlinitého a uhličitan vápenatý, hořečnatý nebo barnatý, připravená srážením vodných roztoků rozpustných solí hlinitých a vápenatých, hlinitých a hořečnatých nebo hlinitých a barnatých, jako dusičnanů, chloridů nebo síranů, příp. v jejich vzájemné kombinaci roztokem uhličitanu amonného, za přídavku amoniaku při pH sráženého roztoku 7,5 až 13, s výhodou 8 až 10, při teplotě roztoku 5 až 100°C, s výhodou 15 až 60°C, se kalcinuje při teplotě 300 až 700°C, s výhodou 400 až 600°C, přičemž množství těchto solí jsou volena tak, aby obsah uhličitanů v konečném produktu byl 2 až 80 %, s výhodou 20 až 60 %.