

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

304 987

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C07C 29/70 (2006.01)

C07C 31/30 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-610**
(22) Přihlášeno: **06.08.2013**
(40) Zveřejněno: **11.03.2015**
(Věstník č. 10/2015)
(47) Uděleno: **28.01.2015**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **11.03.2015**
(Věstník č. 10/2015)

(56) Relevantní dokumenty:

GB 675 792 A; WO 2013/058193 A; US 2008/0071119 A; US 2002/0032354 A; EP 0 186 294 A; US 3 920 713 A; JP 52-111508 A.

(73) Majitel patentu:
Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i., Praha 8, CZ

(72) Původce:
RNDr. Aleš Jäger, Ph.D., Praha, CZ

(54) Název vynálezu:
**Způsob výroby methoxidu hořečnatého
reakcí hořčíku a methanolu za použití zinku
jako katalyzátoru**

(57) Anotace:
Předmětem vynálezu je způsob výroby methoxidu hořečnatého $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ reakcí hořčíku a methanolu při pokojové i nižší teplotě za použití zinku jako katalyzátoru přítomného ve formě tuhého roztoku v Mg v množství od 0,1 % hmotnostních do 5 % hmotnostních. Toto provedení vede k produktu o vysoké čistotě a výtěžku. Výsledný $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ může být dále využit např. pro přípravu nanočástic MgO termickou dekompozicí (žhánání při ~400 °C/2 hod) nebo jako katalyzátor chemických reakcí s nízkým obsahem zbytkového Zn po filtraci (~0,008 % hmotn. při koncentraci Zn 0,1 % hmotn. v Mg).

CZ 304987 B6

Způsob výroby methoxidu hořečnatého reakcí hořčíku a methanolu za použití zinku jako katalyzátoru

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby methoxidu hořečnatého $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$, konkrétně jeho výroby při pokojové i nižší teplotě za použití katalyzátoru Zn přítomného v tuhém roztoku Mg. Takto vzniklý $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ může být dále využit např. pro přípravu nanočástic MgO termickou dekompozicí (např. žhání při 400 °C/2 hod.) nebo jako katalyzátor chemických reakcí s nízkým obsahem zbytkového Zn po filtraci.

15 Dosavadní stav techniky

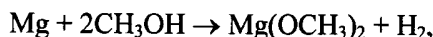
Vzhledem k poměrně širokému využití kovových alkoxidů jako např. prekursorů nebo katalyzátorů v mnoha oblastech průmyslu existuje poptávka po technikách umožňujících jejich produkci levným a technicky nekomplikovaným způsobem.

Přímá reakce kovu s alkoholem za vzniku alkoxidu probíhá dle rovnice:



kde M je kov, ROH je alkohol a $\text{M}(\text{OR})_n$ je výsledný alkoxid [1].

25 Pro hořčík Mg a methanol CH_3OH je rovnice:



kde $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ je výsledný methoxid hořečnatý.

30 Vysoce elektropositivní prvky (např. alkalické kovy) reagují s alkoholem přímo, i když rychlost reakce je ovlivněna i použitým alkoholem (s rostoucí alkylovou skupinou se zpomaluje) [1]. V případě méně elektropositivních prvků jako je hořčík reakce samovolně prakticky neprobíhá a je nutné ji stimulovat 1) použitím refluxní aparatury, která urychluje reakci působením teploty [2], 2) použitím katalyzátoru [1], případně se obě metody dají kombinovat.

Ad 1) Použití refluxní aparatury, která urychluje reakci např. působením tlaku a tím dovolí dosáhnout vyšší teploty v průběhu reakce, představuje další ekonomické výdaje za energii a údržbu aparatury. Teplota varu CH_3OH při atmosférickém tlaku je totiž pouhých 66 °C ale roste se zvyšujícím se tlakem. Množství takto připravené látky je omezeno kapacitou aparatury.

Ad 2) Jako katalyzátory jsou používány např. prvky nebo sloučeniny na bázi jodu, rtuti a chloru [3], přičemž v dostupné literatuře převažuje použití jodu. Jejich nevýhody obecně jsou: toxicita, vyšší cena, problematická manipulace, omezený výskyt v přírodě, nestabilita, těkavost, anebo 45 problematické odstranění z výsledného produktu.

Podstata vynálezu

50 Předmětem vynálezu je způsob výroby methoxidu hořečnatého $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ a využívá Zn jako katalyzátoru reakce mezi Mg a CH_3OH . Zn je následně během reakce vyloučen a může být mechanicky odstraněn (např. filtrováním, sedimentací). Přebytečný alkohol může být, je-li to žádoucí, následně odpařen. Toto řešení představuje ekologicky čistou a extrémně jednoduchou alternativu umožňující produkci $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ v neomezeném množství s vysokou rychlostí reakce i při 55 nízkých teplotách prostředí.

Výhodně je Zn jako katalyzátor použit ve formě tuhého roztoku v Mg v množství od 0,1 % hmotn. do 5 % hmotn. Zn, doporučeno 0,3 % hmotn., který se připravuje jako slitina zinku s hořčíkem roztavením a odlitím v ochranné atmosféře (argon). Zn rozpuštěný v Mg působí jako katalyzátor reakce mezi Mg a CH_3OH . S rostoucím obsahem Zn probíhá reakce rychleji, ale rostoucí množství Zn může kontaminovat výsledný $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$. Nižší koncentrace Zn než doporučených 0,3 % hmotn. kladou vyšší nároky na nízký obsah vody v methanolu a reakce probíhá znatelně pomaleji.

Oproti stávajícím řešením má navrhované řešení následující výhody:

1. Proběhnutí reakce není příliš citlivé na množství vody a nečistot v methanolu (např. max. obsah H_2O je 0,5 % pro Mg – 0,3 % hmotn. Zn). Téměř veškerá dostupná literatura uvádí nutnost použití bezvodého CH_3OH [4], zejména při užití jodu jako katalyzátoru [3]. Dále US Patent [3] zdůrazňuje, že pokud je obsah nečistot technického alkoholu vyšší než 0,1 až 0,5 % hmotn., reakce neproběhne. Literatura se ale podrobně nezmiňuje, zda-li reakce Mg a CH_3OH proběhne i za přítomnosti určitého množství vody (kromě [3] str. 5). Důvodem může být i cíl eliminovat vznik OH skupin během reakce, tedy zamezit vzniku $\text{Mg}(\text{OH})(\text{OCH}_3)$. Je ale zřejmé, že použití kontaminovaných počátečních surovin vyústí v kontaminovaný produkt. Aby byl proces výroby $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ komerčně praktický, je nutné přečištění a opětovné využití methanolu. Nízké nároky na čistotu a obsah vody v recyklovaném methanolu činí tento vynález průmyslově výrazně praktičtější [5].
2. Reakce využívá pro rozběh a proběhnutí levného, netoxického, dostupného, ekologického a snadno manipulovatelného katalyzátoru, který lze mechanicky separovat od výsledného produktu a nikoli problematické prvky a sloučeniny jako jod, HgCl_2 , atd. [3].
3. Reakce probíhá samovolně a ochotně i při pokojové teplotě a není nutné reakci stimulovat ohřevem např. v refluxní aparatuře.
4. Reakce probíhá samovolně i při nízkých teplotách (např. $-20\text{ }^\circ\text{C}$) ale je podstatně pomalejší než při pokojové teplotě.
5. Reakce proběhne při pokojové teplotě dostatečně rychle i při použití velkého kusu Mg a není proto nutné používat Mg s velkým povrchem (špony, granule, prášek,...) [3], což klade další nároky na desintegraci vstupní suroviny.
6. Za předpokladu čistých vstupních surovin je výsledný produkt prakticky bez kontaminace. Konkrétně koncentrace Zn zjišťovaná pomocí atomové absorpční spektroskopie (AAS) pro Mg–0,3 % hmotn. Zn je po mechanickém přefiltrování papírem třídy 589/3 a vysušení při výtěžnosti ~ 80 % přibližně 0,02 % hmotn.. Koncentrace Zn v produktu s využitím slitiny Mg–0,1 % hmotn. Zn je za stejných podmínek ~0,008 % hmotn.

Literatura:

- [1] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur: Metal Alkoxides, Academic Press, London, 1978, p. 11
- [2] H. Thomas, M Apple, H. Viebrock, A. Keller: Magnesium Alcoholates as Precursors for Magnesia, J. Mater. Chem, 5, 1995, pp. 689–594
- [3] US patent 3 657 361, 1972
- [4] D. Caine: Magnesium methoxide, in L. Paquette (ed.), Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, 2009, pp. 6339–6340
- [5] US patent 2 570 058, 1951

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

5

Nejprve byla připravena slitina Mg–Zn s obsahem 0,3 % hmotn. zinku vložením 55,47 g Mg a 0,17 g Zn do grafitového kelímku, roztavením a odlitím do kokily v ochranné Ar atmosféře. Žádné tepelné zpracování odlitku nebylo provedeno. Při pokojové teplotě a na vzduchu byla vložena část slitiny Mg–0,3 % hmotn. Zn v množství 0,16 g do reakční skleněné nádoby naplněné 35 ml methanolu čistoty p.a., což odpovídá 70 násobnému přebytku než vyžaduje stechiometrické složení. Během několika minut po vložení slitiny do methanolu začala probíhat samovolná prudká exotermická reakce. Po ukončení reakce byl vzniklý produkt ihned přefiltrován přes filtrační papír (třída 589/3). Většina částic bohatých na Zn ve vzniklém roztoku je mnohem větší než částice methoxidu hořečnatého a dojde k jejich zachycení filtračním papírem. Výtěžek reakce byl 77 % tj. 0,44 g produktu $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ při použití filtračního papíru třídy 589/3 (ve výpočtu výtěžnosti není zahrnutý přebytkový methanol). Zbytková koncentrace Zn v produktu po filtraci a vysušení zjišťovaná pomocí atomové absorpční spektroskopie (AAS) pro Mg–0,3 % hmotn. Zn byla 0,02 % hmotn.

20

Příklad 2

Nejprve byla připravena slitina Mg–Zn s obsahem 0,1 % hmotn. zinku vložením 59,83 g Mg a 0,06 g Zn do grafitového kelímku, roztavením a odlitím do kokily v ochranné Ar atmosféře. Žádné tepelné zpracování odlitku nebylo provedeno. Při pokojové teplotě a na vzduchu byla vložena část slitiny Mg–0,1 % hmotn. Zn v množství 0,16 g do reakční skleněné nádoby naplněné 35 ml methanolu čistoty p.a., což odpovídá 70 násobnému přebytku než vyžaduje stechiometrické složení. Během několika minut po vložení slitiny do methanolu začala probíhat samovolná prudká exotermická reakce. Po ukončení reakce byl vzniklý produkt ihned přefiltrován přes filtrační papír (třída 589/3). Většina částic bohatých na Zn ve vzniklém roztoku je mnohem větší než částice methoxidu hořečnatého a dojde k jejich zachycení filtračním papírem. Vysušením přebytečného methanolu bylo získáno 0,45 g produktu $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$. Výtěžek reakce byl 78 % při použití filtračního papíru třídy 589/3 (ve výpočtu výtěžnosti není zahrnutý přebytkový methanol). Zbytková koncentrace Zn v produktu $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ po filtraci zjišťovaná pomocí atomové absorpční spektroskopie (AAS) pro Mg–0,1 % hmotn. Zn byla 0,008 % hmotn.

35

Příklad 3

Podle příkladu 1 byl zopakován postup až do fáze přidání methanolu. Po ukončení reakce (cca 60 minut) byl vzniklý produkt ponechán při pokojové teplotě. V průběhu 72 hodin došlo k sedimentaci šedivého produktu bohatého na Zn na dně nádoby, bílého $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ na povrchu a k odpaření methanolu. Mechanickým oddělením horní bílé vrstvy bylo získáno 0,52 g produktu $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$. Výtěžek reakce byl 91 % (ve výpočtu výtěžnosti není zahrnutý přebytkový methanol).

45

Příklad 4

Podle příkladu 1 byl zopakován postup přípravy slitiny Mg–Zn s obsahem 0,3 % hmotn. zinku. Při pokojové teplotě a na vzduchu byla vložena část slitiny Mg–0,3 % hmotn. Zn v množství 0,11 g do reakční skleněné nádoby naplněné 16,5 ml methanolu čistoty p.a., což odpovídá 45 násobnému přebytku než vyžaduje stechiometrické složení. Během několika minut po vložení slitiny do methanolu začala probíhat samovolná prudká exotermická reakce. Po ukončení reakce byl vzniklý produkt ihned přefiltrován přes filtrační papír (třída 589/3). Většina částic bohatých

55

na Zn ve vzniklém roztoku je mnohem větší než částice methoxidu hořečnatého a dojde k jejich zachycení filtračním papírem. Vysušením přebytečného methanolu bylo získáno 0,29 g produktu $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$. Výtěžek reakce byl 89 % $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ při použití filtračního papíru třídy 589/3 (ve výpočtu výtěžnosti není zahrnutý přebytečný methanol). Zbytková koncentrace Zn v produktu $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ po filtraci zjišťovaná pomocí atomové absorpční spektroskopie (AAS) pro Mg–
5 0,3 % hmotn. Zn byla 0,02 % hmotn.

Průmyslová využitelnost

10 Methoxid hořečnatý je důležitou substancí pro řadu průmyslových aplikací, využívá se například jako reaktant i katalyzátor v organických syntézách. Dále je cenným prekurzorem pro přípravu nanočástic oxidu hořečnatého termickou dekompozicí. Oxid hořečnatý se dále využívá v kera-
mickém průmyslu (ohnivzdorné kelímky, vyzdívky pecí), při přípravě magnéziového cementu a
15 xylolitu, jako prekurzor v metalorganických syntézách, izolátor v elektrických zařízeních, neutra-
lizační přípravek v medicíně, a může být využit i jako zpomalovač hoření.

20

PATENTOVÉ NÁROKY

- 25 1. Způsob výroby methoxidu hořečnatého reakcí hořčíku a methanolu, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se reakce provádí za přítomnosti zinku jako katalyzátoru.
2. Způsob výroby methoxidu hořečnatého podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že zinek je použit ve formě tuhého roztoku v hořčíku.
- 30 3. Způsob výroby methoxidu hořečnatého podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že je zinek v tuhém roztoku v hořčíku obsažen v koncentraci od 0,1 % hmotnostních do 5 % hmot-
nostních, výhodně 0,3 % hmotnostních.

35

Konec dokumentu
