



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

209266

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 30 07 79
(21) (PV 5275-79)

(40) Zverejnené 27 02 81

(45) Vydané 01 05 83

(51) Int. Cl.³
C 07 C 55/32
C 07 C 69/63
C 07 C 101/22

(75)
Autor vynálezu

HUDEC JOZEF ing., NITRA, MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY,
POLIEVKA MILAN ing. CSc., HALMO FRANTIŠEK ing., PRIEVIDZA a
UHLÁR LADISLAV ing., DIVIACKA NOVÁ VES

(54) Spôsob výroby α -halogénglutárovej kyseliny alebo jej dialkylesterov

Vynález sa týka spôsobu výroby α -halogénglutárovej kyseliny a jej dialkylesterov z petrochemických medziproduktov, zvlášť dimetylésteru α -chlórglutárovej kyseliny z nízko zhodnocovaných dimetylésterov kyseliny glutárovej.

Z kyseliny α -brómglutárovej, resp. α -chlórglutárovej a jej derivátov, sa amonolýzou pripravuje kyselina DL-glutámová, z ktorej monosodná soľ kyseliny L-glutámovej sa široko používa v potravinárskom priemysle a je tiež cennou esenciálnou aminokyselinou pre nutričné účely.

Kyselinu α -chlórglutárovú a jej deriváty možno vyrábať z dihydropyránu chloráciou s následnou hydrolyzou a oxidáciou. Ak sa oxidácia robí so zriedenou kyselinou dusičnou, potom hydrolyza a oxidácia prebieha súčasne Japonský pat. č. 32-4562. Podobným spôsobom s kyselinou dusičnou alebo oxidmi dusíka sa súčasne hydrolyzujú a oxidujú polysubstituované pyrány za vzniku kyseliny α -chlórglutárovej Japonský pat. č. 32-9308 a 32-9309. Tieto postupy sú však mnohospustňové a navyše, už výroba východiskovej suroviny je technicky a energeticky náročná.

Zaujímavá je príprava kyseliny α -chlórglutárovej chloráciou glutáranhydridu (USA pat. č. 2 870 167, Britský pat. č. 815 906, kanadský pat. č. 614 079, franc. pat. č. 1 188 834). Ďalej kyselinu α -halogénglutárovú možno pripraviť z 3-halo-

gényklopenténu. Oxidáciou 3-chlórcyklopenténu sa získa buď kyselina α -hydroxyglutárová, laktón kyseliny α -chlórglutárovej, kyselina α -chlórglutárová alebo zmes týchto zlúčenín (britský pat. č. 843 552). Kyselinu α -chlórglutárovú možno tiež získať v pomerne nízkych výťažkoch reakciou kyseliny glutárovej s tionylchloridom cez dichlorid kyseliny glutárovej a v ďalšom pôsobení plynného chlóru za účinku ultrafialového svetla (Treibs W., Michaelis K.: Chem. Ber. 88, 405 (1955)).

Chlorácia esterov kyseliny glutárovej s chlórrom, tionylchloridom alebo sulfurylchloridom sa uskutočňuje najmä v prítomnosti katalyzátorov, ako sú červený fosfor, oxidchlorid fosforečný, oxidbromid fosforečný, oxid fosforitý, oxid fosforečný, kyseliny fosforité, kyselina fosforečná a ďalšie zlúčeniny fosforu (USA pat. č. 2 840 596, britský pat. č. 816 648, jap. pat. č. 36-162, jap. pat. č. 37-2306).

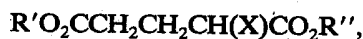
Dialkylestery α -chlórdikarboxylových kyselín možno pripraviť z chloridesteru kyseliny glutárovej refluxovaním so sulfurylchloridom a po odstránení nadbytočného sulfurylchloridu esterifikáciou s alkoholom (Schwenk E., Papa D.: J. Am. Soc. 70, 3626 (1948). Autori uvádzajú 90 % výťažok dimetylésteru kyseliny α -chlóradipevej.

V posledných dvoch uvedených prípadoch sa jedná o monoalkylestery kyseliny dikarboxylovej

ako východiskové suroviny, kde už štruktúra esteru, tým viac po vzniku chloridmonoalkylesteru dikarboxylovej kyseliny, vytvára predpoklady chlorácie do α -polohy.

Napriek evidentným výhodám viacerých z uvedených postupov, ich nedostatkom je nižšia selektivita chlorácie do α -polohy a z toho dôvodu nižšie výťažky kyseliny α -halogénglutárovej a jej dialkylesterov. Tieto problémy však v dostatočnej miere rieši spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby α -halogénglutárovej kyseliny alebo jej dialkylesterov obecného vzorca



v ktorom X je atóm chlóru alebo brómu, R' a R'' sú alkyly s 1 až 5 atómami uhlíka, pričom R' a R'' sú rovnaké alebo rozdielne, z dialkylesterov kyseliny glutárovej pôsobením chlóru alebo brómu za prítomnosti katalyzátora uskutočňuje tak, že chlorácia alebo bromácia sa uskutočňuje za katalytického účinku antimónu alebo aspoň jednej antimón obsahujúcej zlúčeniny pri teplote 50 až 160 °C, pričom v prípade výroby α -halogénglutárovej kyseliny sa dialkylester alebo zmes dialkylesterov hydrolyzuje a prípadne jednotlivé komponenty sa izolujú.

Dialkylester kyseliny α -halogénglutárovej, napr. dimetyler ester α -chlórglutárovej kyseliny, možno už ľahko hydrolyzovať na kyselinu α -chlórglutárovú, resp. amonolyzovať na kyselinu glutamovú.

Výhodou spôsobu výroby dialkylesterov α -halogénglutárovej kyseliny a jej dialkylesterov podľa tohto vynálezu je jednak surovinová dostupnosť, pre ktorú možno využiť napr. vedľajšie produkty oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón. Tieto možno ľahko izolovať esterifikáciou cez dimetylestery kyseliny glutárovej, jantárovej a adipovej a oddestilovaním, resp. rektifikáciou individuálnych esterov. Ďalšou výhodou je nízky počet technologických stupňov, najmä však pomerne vysoká rýchlosť halogenácie, predovšetkým chlorácie a dostatočne vysoká selektivita do α -polohy. V surovom produkte prakticky nie je prítomný β -chlórderivát a prítomné sú len nízke množstvá α -, α -, α -, α' -dichlórderivátov a α -, α -, α' -trichlórderivátu dialkylesteru kyseliny glutárovej.

V prípade dialkylesterov kyseliny glutárovej, pokiaľ si to nevyžadujú technické podmienky izolácie alebo dostupnosti alkoholov, najvhodnejšie pre chloráciu sú dimetylestery kyseliny glutárovej. S dĺžkou alkyllov vzrastajú totiž možnosti vzniku väčšieho počtu, a tým aj množstva vedľajších produktov, čo má za následok znižovanie selektivity žiadaného produktu, zníženie výťažkov a vyššiu spotrebu surovín.

Halogény, chlór a bróm síce možno pridávať aj vo väčších kvantách pretržite, polokontinuálne alebo kontinuálne, ale z hľadiska odvodu reakčného tepla, najmä však selektivity chlorácie do α -polohy, najvhodnejšie je pridávať plynny chlór

alebo bróm, prípadne kvapalný bróm kontinuálne, obvykle rýchlosťou $5 \cdot 10^{-3}$ až $30 \cdot 10^{-3}$ mólu na mól dialkylesteru kyseliny glutárovej za minútu. Koncentrácia katalyzátora v reakčnom prostredí má byť v rozsahu $0,5 \cdot 10^{-3}$ až $8 \cdot 10^{-1}$ mólu, najvhodnejšie však $1 \cdot 10^{-2}$ až $2 \cdot 10^{-2}$ mólu na mól dialkylesteru kyseliny glutárovej.

Ako katalyzátory možno okrem kovového antimónu, najlepšie vo forme prášku, aplikovať predovšetkým halogenidy antimónu. Najvhodnejšie sa javia chlorid antimónitý, bromid antimónitý, chlorid antimóničný. Ďalej oxidy antimónu, ako oxid antimónitý a oxid antimóničný a antimóničitý, sírniky antimónu, najmä sírnik antimónitý. Menej vhodné, ale použiteľné sú tiež ďalšie zlúčeniny antimónu, ako chlorid oxidu antimónitého a prírodné zlúčeniny antimónu, ako chalkostibit ($Cu_2S \cdot Sb_2O_3$), boulangerit ($5 PbS \cdot 2 Sb_2O_3$), jamesonit ($2 PbS \cdot Sb_2O_3$), ullmanit ($NiSbS$) ap.

Ak cieľom výroby je kyselina α -chlórglutárová alebo α -brómgutárová, vtedy vzhľadom na vyššiu selektivitu halogenácie dialkylesteru kyseliny glutárovej, než samotnej kyseliny glutárovej, sa hydrolyzuje príslušný ester α -halogénglutárovej kyseliny hlavne pôsobením zriedených minerálnych kyselín, ako kyseliny chlorovodíkovej, kyseliny sírovej, kyseliny trihydrogénfosforečnej, menej vhodné sú organické kyseliny, ako kyselina mravčia, kyselina octová ap.

Produkty halogenácie dialkylesterov kyseliny glutárovej možno pre niektoré aplikácie využívať vo forme prakticky surových reakčných produktov, najčastejšie sa však izolujú jednotlivé komponenty, hlavne dialkylestery α -chlór- alebo α -brómgutárovej kyseliny, najčastejšie destiláciou za zníženého tlaku, najmä filmovou destiláciou, filmovou destiláciou za pomoci rotačných stieraných kolón ap. Pomerne náročnejšia je izolácia jednotlivých zložiek extrakciou, kryštalizáciou pri nízkych teplotách ap. V prípade samotných kyselín α -chlór- alebo α -brómgutárovej, vzhľadom na ich relatívne vyššiu teplotu topenia vhodnou metódou izolácie je aj kryštalizácia. Neskonvertované východiskové suroviny možno s výhodou opätovne využiť, teda recirkulovať.

Príklad 1

Do chloračného reaktora sa navážilo 80 g (0,5 mólu) dimetyleru kyseliny glutárovej (I) o teplote varu 99 °C/1,6 kPa, ($n_D^{25} = 1,4235$) a 2,28 g ($1 \cdot 10^{-2}$ mólu) chloridu antimónitého ako katalyzátora. Po vyhriatí na požadovanú teplotu sa zavádzal do zmesi plynny chlór, ktorý v špeciálnom reaktore zabezpečoval vysokú turbulenciu chlorovanej suroviny. Stupeň konverzie sa kontroloval priebežne odoberaním kvapalných vzoriek a meraním ich indexov lomu. Pri optimálnej hodnote indexu lomu ($n_D^{25} = 1,4620$) sa uzavrel prítok chlóru do reaktora a kvapalný produkt sa prefúkal plyným dusíkom. Destiláciou surového produktu za vákua sa získal dimetyler kyseliny α -chlórgutárovej (II) o teplote varu 113 až 114 °C/666,6 Pa

a indexe lomu $n_D^{25} = 1,4581$. Produkt sa ďalej identifikoval stanovením elementárneho zloženia, NMR, IČ analýzou a chromatografiou kvapalina – plyn.

Prehľad dosiahnutých výsledkov vplyvu teploty pri stálnej koncentrácii 1.10^{-2} mólu chloridu antimonitého na konverziu dimetylésteru kyseliny glutárovej a selektivitu tvorby dimetylésteru kyseliny α -chlórglutárovej pri prietoku chlórú $9,7 \cdot 10^{-3}$ mólu $\cdot$ mól^{-1} je v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Reakčná teplota (°C)	Konverzia I (%)	Selektivita na II (%)
75	65,25	26,36
90	97,05	82,43
100	98,85	79,02
110	96,00	71,50
120	95,35	74,65
160	82,10	37,15

I — dimetyléster kyseliny glutárovej

II — dimetyléster kyseliny α -chlórglutárovej

Za inak podobných podmienok, ale bez katalyzátora sa dosiahli podstatne menej priaznivé výsledky, ako vyplýva z prehľadu v tabuľke 2.

Tabuľka 2

Reakčná teplota (°C)	Konverzia I (%)	Selektivita na II (%)	Reakčná doba po dosiahnutí max. výťažku (h)
100	16,1	25,4	12
120	46,9	21,1	8
140	60,9	31,5	4
160	66,6	42,1	3
180	71,1	42,4	2,5

Maximálny výťažok dimetylésteru α -chlórglutárovej kyseliny pri nekatalyzovanej chlorácii dosiahol 30,1 % pri teplote 180 °C, zatiaľ čo pri katalyzovanej chlorácii 78 až 80 % pri teplote 90 až 100 °C.

Dimetyléster kyseliny α -chlórglutárovej sa izoloval na filmovej odparke pri tlaku 666,6 Pa.

Príklad 2

Za inak podobných podmienok ako v príklade 1 sa vykonala séria pokusov, v ktorých sa sledoval pri stálej teplote 100 °C, resp. 120 °C a stáleho prietoku chlórú $9,7 \cdot 10^{-3}$ mólu $\cdot$ $\text{mól}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, vplyv druhu a koncentrácie katalytického systému i reakčnej doby na konverziu (I) a selektivitu tvorby (II). Vsádzku do reaktora tvorilo 18 g (0,5 mólu) dimetylésteru kyseliny glutárovej (I), pričom sa však menil druh a množstvo katalytického systému. Dosiahnuté výsledky sú v tabuľke 3.

Tabuľka 3

Teplota chlorácie (°C)	Katalyzátor		Reakčná doba (min)	Konverzia I (%)	Selektivita na II (%)
	druh	móly			
100	Sb-prášok	$1 \cdot 10^{-2}$	205	96,3	77,9
100	SbCl ₃ + Sb ₂ S ₃	$0,5 \cdot 10^{-2} + 0,5 \cdot 10^{-2}$	185	97,9	79,1
100	SbCl ₃	$1 \cdot 10^{-2}$	180	98,9	79,0
100	SbCl ₃	$3 \cdot 10^{-2}$	160	91,7	86,1
100	SbCl ₃	$0,5 \cdot 10^{-2}$	200	98,7	78,8
100	SbCl ₃	$0,25 \cdot 10^{-2}$	750	90,1	68,8
100	Sb ₂ O ₃ + prášk. Cu ₂ S $\cdot$ Sb ₂ O ₃	$0,5 \cdot 10^{-2} + 1 \cdot 10^{-2}$	200	97,2	78,1
100	prášk. Sb + SbCl ₃	$0,5 \cdot 10^{-2} + 0,5 \cdot 10^{-2}$	185	98,1	79,2
120	SbCl ₃	$1 \cdot 10^{-2}$	165	95,35	74,65
120	Sb ₂ O ₃	$1 \cdot 10^{-2}$	145	82,70	76,86
120	Sb ₂ O ₃	$0,5 \cdot 10^{-2}$	145	94,20	63,16
120	SbCl ₃ + Sb ₂ O ₃	$0,5 \cdot 10^{-2} + 0,5 \cdot 10^{-2}$	130	86,10	70,03
120	SbBr ₃ + Sb ₂ O ₃	$0,5 \cdot 10^{-2} + 0,5 \cdot 10^{-2}$	130	86,80	70,80

Tabuľka 4

Prietok chlórú (mól Cl ₂ /mól $\cdot$ min)	Konverzia I (%)	Selektivita na II (%)	Reakčná doba (min)
$9,7 \cdot 10^{-3}$	98,9	79,0	180
$19,4 \cdot 10^{-3}$	97,2	84,5	285
$4,85 \cdot 10^{-3}$	97,0	73,2	510

Príklad 3

Pracovný postup bol podobný ako v príklade 1, len sa pracovalo pri stálej teplote 100 ± 1 °C a v jednotlivých pokusoch sa menil prietok chlórú. Vsádzku do reaktora tvorilo 80 g (0,5 mólu) dimetylésteru kyseliny glutárovej (I) a 2,28 g SbCl₃ ($1 \cdot 10^{-2}$ mól). Dosiahnuté výsledky sú v tab. 4.