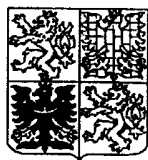


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

288 435

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1997 - 862
(22) Přihlášeno: 20.03.1997
(30) Právo přednosti:
21.03.1996 DE 1996/19611142
(40) Zveřejněno: 17.06.1998
(Věstník č. 6/1998)
(47) Uděleno: 17.04.2001
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13.06.2001
(Věstník č. 6/2001)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:
C 07 C 29/149
C 07 C 31/133
B 01 J 23/80

(73) Majitel patentu:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen,
DE;

(72) Původce vynálezu:

Darsow Gerhard Dr., Krefeld, DE;
Frohn Lutz Dr., Erkrath, DE;
Langer Reinhard Dr., Krefeld, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název vynálezu:

Způsob výroby hydroxymethylcyklopropanu

(57) Anotace:

Způsob výroby hydroxymethylcyklopropanu z alkylesterů kyseliny cyklopropankarboxylové redukcí vodíkem, při které se použije redukovaný kusový katalyzátor získaný slisováním směsi práškových oxidů mědi, zinku a hliníku a následnou redukcí.

CZ 288435 B6

Způsob výroby hydroxymethylcyklopropanu

Oblast techniky

5

Předložený vynález se týká způsobu výroby hydroxymethylcyklopropanu katalytickou hydrogenací alkylesterů kyseliny cyklopropankarboxylové vodíkem za použití katalyzátoru v pevném loži.

10 Hydroxymethylcyklopropan se používá k výrobě farmaceutických produktů a ochranných prostředků pro rostliny.

Dosavadní stav techniky

15

Je známá výroba hydroxymethylcyklopropanu katalytickou hydrogenací esterů kyseliny cyklopropankarboxylové (viz US-PS 4 720 597). Pro tento způsob se používá katalyzátor zinek-chrom, který je pro svůj obsah chromu obzvláště toxický, vykazuje velmi krátkou dobu životnosti a jsou potřebné reakční teploty nad 200 °C, příkladně 250 až 300 °C.

20

Proto vzniká potřeba katalyzátoru k výrobě hydroxymethylcyklopropanu hydrogenací esterů kyseliny cyklopropankarboxylové, který je méně toxický, vykazuje delší dobu životnosti a může se používat při nižších reakčních teplotách.

25

Podstata vynálezu

Nyní bylo objeveno, že uvedené požadavky splňuje redukováný kusový katalyzátor, který se získá slisováním směsi práškových oxidů mědi, zinku a hliníku a následnou redukcí. S výhodou obsahuje prášková směs oxidů navíc nejméně jeden oxid jednoho kovu skupiny železa periodického systému prvků (Mendělejev).

30

Tím byl objeven způsob výroby hydroxymethylcyklopropanu z alkylesterů kyseliny cyklopropankarboxylové, vyznačující se tím, že se alkylester kyseliny cyklopropankarboxylové hydrogenuje přebytečným vodíkem při reakčních teplotách 100 až 190 °C a tlaku vodíku 3 až 40 MPa v přítomnosti redukováného, kusového katalyzátoru, který se získá slisováním směsi práškových oxidů mědi, zinku a hliníku a následnou redukcí.

35

Alkylestery kyseliny cyklopropankarboxylové vhodné k použití ke způsobu podle vynálezu jsou příkladně takové, ve kterých alkylový zbytek obsahuje 1 až 10 uhlíkových atomů. Příklady pro takové alkylové zbytky jsou methyl, ethyl, propyl, butyl, isobutyl, pentyl, hexyl, oktyl a decyl. Výhodné jsou methyl, ethyl, propyl, butyl, isobutyl a hexyl. Obzvláště výhodné jsou methyl, ethyl, propyl, butyl a isobutyl.

40

45 Způsobem podle vynálezu se pracuje s přebytkem vodíku. Množství vodíku může být případně 10 až 60 násobek stechiometricky potřebného množství.

Rozsah tlaků pro způsob podle vynálezu se nachází v oblasti od 3 do 40 MPa. Výhodný tlak je 12 až 35 MPa, obzvláště výhodně 25 až 32 MPa.

50

Při způsobu podle vynálezu se pracuje při teplotě 100 až 190 °C. S výhodou leží teplota v oblasti od 130 do 180 °C.

Způsob podle vynálezu je možné provádět za přídavku rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel, přičemž přicházejí v úvahu běžná rozpouštědla pro katalytické hydrogenace, případně alifatické alkoholy. Protože přítomnost rozpouštědel ztěžuje destilační zpracování reakční směsi, pracuje se s výhodou bez přídavku rozpouštědel.

5

Způsob podle vynálezu se může příkladně provádět v plynné nebo kapalně fázi. Způsob práce v kapalně fázi, například takzvaným skrápěním je výhodný.

K hydrogenaci esterů se často používají diskontinuální způsoby (šaržový proces), při kterém se používají práškové katalyzátory v suspendované formě. Naproti tomu se může způsob podle vynálezu provádět s kusovým katalyzátorem a při dlouhé době životnosti katalyzátoru kontinuálně. Tím je možné vyloučit nezbytné problémy při zpracování, které vykazují práškové katalyzátory, například obtíže cíleného a rovnoměrného aktivování práškových katalyzátorů, obtíže, které vznikají se zanášením kalových čerpadel a obtíže úplného oddělení od reakčního produktu. Kalová čerpadla jsou velmi náchylná k otěru, protože jsou vystavena vysokému mechanickému namáhání. Úplné odstranění práškových katalyzátorů je nákladné, protože vyžaduje hrubou a jemnou filtraci a filtry pro střídavý provoz a čištění musí být k dispozici nejméně dva. Kromě toho je velké nebezpečí, že práškové katalyzátory v důsledku přečerpávání a filtrace rychle ztratí svoji aktivitu, což má za následek vysoké spotřeby katalyzátoru, případně krátkou dobu životnosti katalyzátoru. V protikladu k těmto naznačeným obtížím jsou kusové katalyzátory používané podle vynálezu lépe manipulovatelné a vykazují vysokou aktivitu, která zůstává zachována po období příkladně až několika let. Posledně jmenovaná výhoda je obzvláště významná, protože při tak dlouhých dobách životnosti katalyzátoru je nutná výměna katalyzátoru jenom zřídka. Tato výměna je i v případě katalyzátoru ukotveného v pevném loži nákladná.

25

Kusový katalyzátor použitý podle vynálezu se získá ze směsi práškových oxidů mědi, zinku a hliníku. V práškové směsi oxidů může podíl mědi činit příkladně 40 až 60 % hmotnostních, podíl zinku příkladně 15 až 30 % hmotnostních a podíl hliníku příkladně 0,2 až 6 % hmotnostních, přičemž tyto údaje se vztahují na celkové množství práškové směsi oxidů a zbytek do 100 % hmotnostních činí kyslík. Prášková směs oxidů může obsahovat oxidy příkladně střední velikosti zrna menší než 200 μm . Z oxidů mědi je výhodný oxid měďnatý. Katalyzátor vyrobený z takové směsi lisováním a redukcí se může použít k hydrogenacím podle vynálezu bez dalších přísad.

30

S výhodou ale obsahuje prášková směs navíc nejméně jeden oxid kovu skupiny železa periodického systému prvků (Mendělejev). Výhodné jsou k tomu oxidy železa, kobaltu a/nebo niklu, ve kterých mohou mít kovy oxidační stupeň + 2 a/nebo + 3. Obzvláště výhodný je zde oxid železitý. Oxidy železa, kobaltu a niklu, s výhodou železa a kobaltu, se mohou použít jak jednotlivě, tak i ve směsi s jinými oxidy jmenovaných kovů. Celkové množství oxidů kovů skupiny železa v práškové směsi oxidů může příkladně činit 0,1 až 1,5 % hmotnostních celkového množství prášku oxidů. Výhodné je množství 0,05 až 1,0, obzvláště 0,1 až 0,5 % hmotnostních. Pro případ použití více oxidů kovů skupiny železa může každý jednotlivý z těchto oxidů být přítomen příkladně v množství, které není menší než 20 % hmotnostních a není větší než 80 % hmotnostních celkového množství oxidů kovů skupiny železa.

45

Ke způsobu podle vynálezu je výhodné použít katalyzátory, které pokud možno neobsahují alkalické sloučeniny a sloučeniny kovů alkalických zemin. Množství takových nečistot by mělo být v každém případě nižší než 0,1 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství směsi práškových oxidů.

50

Výroba kusového katalyzátoru ze směsi práškových oxidů se může provádět obvyklými metodami lisováním příkladně za vysokého tlaku na tabletovacích nebo peletovacích strojích, přičemž se případně ke zlepšení pojících vlastností částic oxidů kovů může přidat grafit a/nebo

pojiva příkladně v množstvích až do 3 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost lisovaných složek. Slisované katalyzátory mohou mít příkladně podobu tablet, kuliček nebo granulátu s rozměry v rozsahu 2 až 10 mm, s výhodou 3 až 7 mm. Kusová, obzvláště tvarová tělesa ve formě tablet se mohou ke zvětšení vnějšího povrchu opatřit vývrty. Taková tvarová tělesa mají z makroskopického hlediska hladký povrch.

Kusové katalyzátory se lisují tak, aby na povrchu tvarového tělesa měly pevnost v tlaku příkladně 50 až 200 N, s výhodou 75 až 150 N. Kusové katalyzátory vykazují dále vnitřní povrch příkladně 10 až 92 m²/g, s výhodou 10 až 80 m²/g. Pevnost v tlaku kusových katalyzátorů se může stanovit příkladně podle DIN 50 106, vnitřní povrch příkladně podle Analyt. Chem. 30, 1387-1392 (1958) nebo podle S. J. Gregg a S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, London 1982, kap. 2 a 6.

Tvarová tělesa používaná jako hydrogenační katalyzátory podle vynálezu, slisovaná z prášků mědi, zinku, hliníku a případně dalších oxidů se před jejich použitím musí redukovat. To se provádí nejjednodušším způsobem zpracováním s vodíkem, případně při teplotách 180 až 282 °C. Je výhodné použít na začátku zpracování směs sestávající příkladně z 10 až 15 % objemových vodíku a 90 až 85 % objemových inertního plynu (příkladně dusík) a v průběhu zpracování snížit podíl inertního plynu až na nulu. Takové zpracování se může příkladně provádět po dobu 10 až 35 hodin. Zpracování se může ukončit poté, kdy již není přijímán žádný vodík a v důsledku toho se již netvoří žádná reakční voda.

Hydrogenovaný ester může v hydrogenačním reaktoru proudit zezdola nahoru nebo seshora dolů. Výhodné je nechat protékat ester v plynné nebo kapalné formě seshora dolů přes katalyzátor (skrápění). Přitom může hydrogenovaný ester proudit přes katalyzátor buď společně se zvlášť uváděným, nebo přimíseným vodíkem (= souprůdný způsob) nebo může být uváděn proti vodíku (= protiprůdný způsob).

Hydrogenační reaktor může být příkladně vysokotlaká trubka z oceli, která se zcela nebo částečně plní katalyzátorem, přičemž při větších průměrech trubky je možné také uložení kusového katalyzátoru na patrech (drátěné koše nebo podobně). Může se použít také příkladně svazek vysokotlakých trubek umístěných ve společném plášti, přičemž jednotlivé trubky jsou opět plněny zcela nebo částečně kusovým katalyzátorem.

Hodinové zatížení katalyzátoru může při způsobu podle vynálezu činit příkladně 200 až 600 g esteru na litr katalyzátoru. Za uvedených zvláštních reakčních podmínek je možné s katalyzátorem použitým podle vynálezu dosáhnout vysoké doby životnosti příkladně 8000 až 16 000 hodin, což jej činí obzvláště výhodným pro kontinuální způsoby. Doba životnosti katalyzátorů popsanych v US-PS 4 720 597 činí obecně jen 3000 až 4000 hodin.

Reakční směs opouštějící hydrogenační reaktor obsahuje po dekompresi, při které se může zachytit přebytečný vodík, a po provedené kompresi a doplnění spotřebovaného podílu znovu použít, hlavně hydroxymethylcyklopropan a alkohol, který odpovídá alkoholické části použitého alkylesteru kyseliny cyklopropankarboxylové. Obě tyto složky se mohou oddělit destilací. Vyrobený hydroxymethylcyklopropan se může po destilačním oddělení získat v čistotě až 99,9 % hmotnostních. V této kvalitě je přímo vhodný pro další reakce.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

5

Kolmo stojící, tepelně izolovaná trubka z nerezavějící, kyselinovzdorné oceli s vnitřním průměrem 45 mm a délkou 1 m, která byla předem propláchnuta dusíkem k odstranění kyslíku, se naplní 1,4 l hydrogenačním katalyzátorem vyrobeným tabletováním prášku sestávajícího z oxidu měďnatého, oxidu zinečnatého, oxidu hlinitého a oxidu železitého o střední velikosti zrna méně než 200 μm . Obsah mědi v tabletách činí 42 % hmotnostních, obsah zinku 17 % hmotnostních, obsah hliníku 2,0 % hmotnostních a obsah železa 0,2 % hmotnostních. Tablety mají výšku a průměr vždy 5 mm, pevnost v tlaku 125 N na povrchu pláště válce a vnitřní povrch 68 m^2/g .

15 K aktivaci redukci se tablety nejprve suší 6 hodin v proudu dusíku (teplota: maximálně 200 °C; množství: 5 Nm^3/h). Vlastní aktivace se provádí při tlaku dusíku 20 MPa a teplotě mezi 180 a 280 °C, přičemž k inertnímu plynu se postupně přimíchává vodík, jehož podíl v počáteční fázi nepřekročí 15 % objemových. V průběhu 24 hodin se podíl dusíku ve směsi plynů více a více snižuje, až konečně reaktorem protéká čistý vodík. Aktivace se ukončí, až již nevzniká žádná reakční voda, což se kontroluje pomocí následně zapojeného odlučovače.

20

Po aktivaci hydrogenačního katalyzátoru se tlak vodíku v reaktorovém systému zvýší na 30 MPa. Následně se vysokotlakou trubicou čerpá hodinově 280 g methylesteru kyseliny cyklopropankarboxylové, společně s 2 Nm^3 vodíku za tlaku 30 MPa, přičemž se methylester kyseliny cyklopropankarboxylové před vstupem do vysokotlaké trubky předehřeje v předřazeném elektricky vyhřívaném tepelném výměníku na teplotu 160 °C.

25

Reakční produkt opouštějící reakční trubku se ve druhém tepelném výměníku (vodní chladič) za tlaku 30 MPa ochladí na teplotu nižší než 60 °C a v odlučovači plynu se oddělí od přebytečného vodíku, který se opět uvádí do hydrogenačního systému. Po dalším ochlazení na teplotu nižší než 30 °C a dekompresi na normální tlak se reakční produkt analyzuje plynovou chromatografií.

30

Konverze methylesteru kyseliny cyklopropankarboxylové činí 99 %, selektivita na hydroxymethylcyklopropan 98 %. Katalyzátor je po 7600 hodinách provozu ještě vysoce účinný.

35

Příklad 2

Postupuje se jako v příkladu 1, použije se však katalyzátor, který obsahuje jen 0,1 % hmotnostních železa. Tablety vykazují stejné rozměry, pevnost v tlaku a vnitřní povrch jako se popisuje v příkladu 1. Místo 280 g methylesteru kyseliny cyklopropankarboxylové se v tomto případě použije hodinově 320 g ethylesteru kyseliny cyklopropankarboxylové. Podle analýzy plynovou chromatografií činí konverze ethylesteru kyseliny cyklopropankarboxylové více jak 99,5 % a selektivita tvorby hydroxymethylcyklopropanu 96 %. Katalyzátor neztratí po době používání 5800 hodin nic ze své aktivity.

45

Příklad 3

Vysokotlaký reaktor jako v příkladu 1 se v atmosféře inertního plynu naplní 1,4 l hydrogenačního katalyzátoru vyrobeného tabletováním prášku sestávajícího z oxidu měďnatého, oxidu zinečnatého a oxidu hlinitého o střední velikosti zrna méně než 200 μm . Obsah mědi v tabletách činí 51 % hmotnostních, obsah zinku 19 % hmotnostních, obsah hliníku 0,5 % hmotnostních.

50

Tablety mají výšku a průměr vždy 3 mm, pevnost v tlaku 81 N na povrchu pláště válce a vnitřní povrch 58 m²/g.

Po aktivaci tablet redukcí jako v příkladu 1 se tlak vodíku zvýší na 30 MPa. Následně se vysokotlakou trubicou čerpá hodinově 280 g isobutylesteru kyseliny cyklopropankarboxylové, společně s 1,5 Nm³ vodíku za tlaku 30 MPa, přičemž se isobutylester kyseliny cyklopropankarboxylové před vstupem do vysokotlaké trubky přehřeje na teplotu 160 °C.

Reakční produkt opouštějící reakční trubku se stejně, jak se popisuje v příkladu 1, zpracuje a analyzuje plynovou chromatografií.

Konverze isobutylesteru kyseliny cyklopropankarboxylové činí 99,5 %, selektivita tvorby hydroxymethylcyklopropanu 98 %. Katalyzátor je po 6200 hodinách provozu ještě vysoce účinný.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby hydroxymethylcyklopropanu z alkylesterů kyseliny cyklopropankarboxylové, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se alkylester kyseliny cyklopropankarboxylové hydrogenuje přebytkem vodíku při reakčních teplotách 100 až 190 °C a tlaku vodíku 3 až 40 MPa v přítomnosti redukováného, kusového katalyzátoru, který se získá slisováním směsi práškových oxidů mědi, zinku a hliníku a následnou redukcí.
2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že alkylový zbytek v použitém alkylesteru kyseliny cyklopropankarboxylové obsahuje 1 až 10 uhlíkových atomů.
3. Způsob podle nároků 1 a 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použije 10 až 60 násobné množství stechiometricky potřebného množství vodíku.
4. Způsob podle nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se provádí při tlaku 15 až 35 MPa a teplotě 130 až 180 °C.
5. Způsob podle nároků 1 až 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se provádí v kapalně fázi nebo skrápěním.
6. Způsob podle nároků 1 až 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že směs práškových oxidů mědi, zinku a hliníku obsahuje navíc nejméně jeden oxid jednoho kovu skupiny železa periodického systému prvků podle Mendělejeva.
7. Způsob podle nároků 1 až 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že směs práškových oxidů obsahuje podíl mědi 40 až 60 % hmotnostních, podíl zinku 15 až 30 % hmotnostních, podíl hliníku 0,2 až 6 % hmotnostních a případně oxidy kovů skupiny železa až do 1,5 % hmotnostních.
8. Způsob podle nároků 1 až 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že slisované katalyzátory mají rozměry v rozsahu 2 až 10 mm, pevnost v tlaku 50 až 200 N na povrchu tvarového tělesa a vnitřní povrch 10 až 90 m²/g.

9. Způsob podle nároků 1 až 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se katalyzátor před uvedením do provozu redukuje zpracováním s vodíkem při teplotě 180 až 280 °C, přičemž se na začátku zpracování použije směs sestávající z 10 až 15 % objemových vodíku a 90 až 85 % objemových inertního plynu a v průběhu zpracování se podíl inertního plynu sníží až na nulu.

5

10. Způsob podle nároků 1 až 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se reakční směs opouštějící reaktor dekomprimuje, přebytečný vodík se zachytí a opět se použije a vzniklý hydroxymethylcyklopropan a vytvořený alkohol se destilačně oddělí.

10

Konec dokumentu

15