



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 359

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 45/65,
B 01 J 23/06,
B 01 J 23/24

(21) PV 3172-87.B

(22) Přihlášeno 05 05 87

(40) Zveřejněno 10 02 89

(45) Vydáno 22.6.1990

(75)
Autor vynálezu

KRAUS MILOŠ ing. DrSc.,
UCHYTIL JAN ing., PRAHA,
DAŇKOVÁ DANIELA ing., HUMENNÉ,
VAŠUTOVÁ IVETA ing.,
KONEČNÝ VÁCLAV RNDr. CSc., BRATISLAVA

Způsob výroby alkoxy- a aryloxykarbonylových sloučenin

(54)

(57) Způsob výroby alkoxykarbonylových a aryloxykarbonilových sloučenin typu $R^1.CHOR.CO.R^2$ katalytickou dehydrogenací příslušných alkoxyalkoholů nebo aryloxyalkoholů typu $R^1.CHOR.CHOH.R^2$, kde R je alkylskupina C_1 až C_4 nebo fenylskupina anebo na jádře substituovaná fenylskupina s alkylskupinami C_1 až C_4 , spočívající v tom, že se vedou páry alkoholu přes chromitozinečnatý katalyzátor o molárním složení Cr:Zn 1 : 6 až 3 : 1 při teplotě 300 až 500 °C a za celkového tlaku 0,1 až 0,5 MPa prostorovou rychlostí 3 až 30 mol h^{-1} kg^{-1} kat. K nastříkovanému alkoholu se přidává 5 až 40 % hmot. vody. Katalyzátor se alkalizuje 0,1 až 2 % hm. alkalického kovu. Vzniklé alkoxyketony nebo alkoxyaldehydy, příp. jejich aryloxy analogy, jsou meziprodukty při výrobě speciálních chemikálií, např. pesticidů nebo léčiv.

Vynález se týká způsobu výroby alkoxy- a aryloxykarbonylových sloučenin.

Je dobře známo a využíváno průmyslově, že aldehydy a ketony lze připravit z příslušných primárních nebo sekundárních alkoholů oxidací nebo dehydrogenací. Jako oxidační činidlo může sloužit kyslík nebo sloučeniny uvolňující kyslík, takže produktem reakce je vedle karbonylové sloučeniny i voda; její separace od vzniklé karbonylové sloučeniny může znamenat technologickou komplikaci. V případě dehydrogenace, kterou je nutno k dosažení dobrého výtěžku vždy provádět za přítomnosti katalyzátoru, vzniká obdobně vodík, snadno se oddělující od organických látek. Zatímco v případě primárních nebo sekundárních alkoholů, které nemají jiné funkční skupiny obsahující heteroatomy, než OH, jsou výtěžky dosažované oběma metodami vysoké, projevují se u substituovaných alkoholů, např. s alkoxy skupinami, halogeny, aminoskupinami, ve větší či menší míře vedlejší reakce, které snižují výtěžek.

Tento vynález se týká postupu, který umožňuje získávat alkoxy- a aryloxykarbonylové sloučeniny obecného vzorce



kde R je alkylskupina C_1 až C_4 , fenylskupina nebo na jádře substituovaná fenylskupina s alkylskupinami C_1 až C_4 jako substituenty, R^1 a R^2 značí vodík nebo alkylskupinu C_1 až C_4 , katalytickou dehydrogenací příslušných alkoxyalkoholů nebo aryloxyalkoholu obecného vzorce



v dobrých výtěžích.

Podstatou vynálezu je použití chromitoxanečnatého katalyzátoru, s případným potlačením vedlejších reakcí přidavkem alkálie do katalyzátoru a vody do reagujícího alkoholu. Dehydrogenaci je vhodné uskutečnit vedením per alkoxyalkoholu, případ-

ně s přidavkem vodní páry, přes uvedený katalyzátor při teplotě 300 až 500°C.

Přednosti navrhovaného postupu jsou patrné ze srovnání publikovaných údajů o přípravě metoxyacetonu $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COCH}_3$ z 1-metoxi-2-propanolu $\text{CH}_3\text{OCH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_3$. Tak klasická oxidace oxidem chromovým poskytla jen 28 % výtěžek metoxyacetonu (R.P. Mariella, J.L. Leach: J. Am. Chem. Soc. 71, 3558 (1949)). Katalytická dehydrogenace za použití katalyzátorů z oxidů mědi, zinku, niklu, železa a vápníku při 300°C dala 67,5 % metoxyacetonu (NSR Offenlegungsschrift 2,801 496 (1978)). Elektrolytickou oxidací na niklové anodě se dosáhlo při 20,3 % konverzi metoxypropanolu jen 11,6 % výtěžku metoxyacetonu (US. Patent 4,431 493 (1984)). Nejlepší výsledek udává patentový spis NSR 2,815 752 (1978), který doporučuje speciálně upravené lože krystalického stříbra ve více vrstvách jako oxidační katalyzátor; při použití šesti vrstev různého zrnění stříbra byla dosažena přeměna metoxypropanolu vzduchem z 89,4 % na metoxyaceton. Při tomto postupu je však nutno očekávat významné komplikace při oddělování par produktu od zbylého dusíku a od vznikající vody.

Jak vyplývá z příkladů uvedených níže, dehydrogenací 1-metoxi-2-propanolu podle našeho postupu lze získat při 90 % konverzi metoxyaceton se selektivitou 83 %, tj. ve výtěžku na jeden průchod 75 %. Navíc je postup použitelný i na strukturní analogy metoxypropanolu.

Katalyzátor pro náš postup tvoří směs oxidů chromu a zinku, kterou je možno připravit některým ze známých postupů, např. spolusrážením hydroxidů z roztoku dusičnanů amoniakem a následnou kalcinací anebo tepelným rozkladem chromanu zinečnatého. Zvláštním rysem našeho katalyzátoru je přítomnost malého množství alkalického kovu, který zvyšuje aktivitu katalyzátoru a potlačuje vedlejší reakce. Složení katalyzátoru se může pohybovat v poměrně širokých mezích molárního poměru chromu k zinku, od 1:6 do 3:1. Množství alkalického kovu, s výhodou sodíku nebo draslíku, je vhodné od 0,1 do 2,0 %.

Vhodná reakční teplota pro uvedený typ katalyzátoru je 300 až 500°C, s výhodou kolem 400°C, tj. v oblasti, kdy rovnováha dehydrogenace je posunuta výrazně na stranu karbonylové sloučeniny. To je předností našeho katalyzátoru proti katalyzátorům obsahujícím měď, které při teplotách nad 300°C ztrácejí aktivi-

tu v důsledku snižování specifického povrchu mědi. Přitom je aktivita našich katalyzátorů srovnatelná s aktivitou měděných katalyzátorů. Vhodné prostorové rychlosti alkoxyalkoholu jsou v rozmezí 3 až 30 mol h⁻¹ kg⁻¹_{kat}, v závislosti na teplotě a struktuře reaktantu. I když snížený tlak příznivě ovlivňuje rovnovážné složení, není účelné z bezpečnostních důvodů pracovat s tlakem nižším, než atmosférickým v reaktoru. Stejného účinku lze dosáhnout ředěním nástríku inertním plynem, například dusíkem nebo vodní parou. Voda se příznivě projevuje i tím, že potlačuje vedlejší reakce, především odštěpování vody za vzniku nenasyčeného eteru nebo odštěpování alkoxyskupiny za vzniku ketonu, např. acetonu z metoxypropanolu. Působení vody velmi pravděpodobně spočívá v blokování kyselých center na povrchu katalyzátoru.

Dále uvádíme příklady přípravy katalyzátoru a provedení reakce, jimiž však obsah vynálezu není vyčerpán.

Příklad 1

Za stálého míchání bylo rozpuštěno 99 g Cr(NO₃)₃·9 H₂O a 207 g Zn(NO₃)₂·6 H₂O ve třech litrech destilované vody. V průběhu jedné hodiny byl přikapáván za stálého míchání roztok 200 ml technického NH₃ v 500 ml destilované vody. Pokud již nedocházelo k dalšímu sražení filtrátu přidávkou NH₃, byl roztok 4x dekantován třemi litry destilované vody a sraženina odfiltrována. Na filtru byla sraženina promyta 2 litry destilované vody, vyjmuta a znovu promyta rozmícháním v 500 ml destilované vody. Po filtraci byl katalyzátor sušen 6 hodin při 120°C a kalcinován v proudu dusíku 3 hodiny při 550°C. Jeho složení bylo 25 % Cr₂O₃ a 75 % ZnO.

Příklad 2

Za stálého míchání bylo rozpuštěno 245 g Cr(NO₃)₃·9 H₂O a 105 g Zn(NO₃)₂·6 H₂O ve třech litrech destilované vody. Další postup přípravy byl stejný jako v příkladu 1. Katalyzátor měl složení 62 % Cr₂O₃, 38 % ZnO.

Příklad 3

Katalyzátor z příkladu 2 (100 g) byl ponořen do 500 ml 1 % roztoku NaOH a ponechán v něm 20 hodin. Potom byl odfiltrován a usušen při 100°C.

Příklad 4

Byla provedena série pokusů s katalyzátorem z příkladu 2 o zrnění 0,16 až 0,40 mm v malé aparatuře obsahující 1 g katalyzátoru. 1-Metoxy-2-propanol byl nastříkovan jednak čistý, jednak ve směsi s 20 % hm. vody. Příklady výsledků jsou shrnuty v tab. I.

Tabulka I

Příprava metoxyacetonu dehydrogenací 1-metoxy-2-propanolu

Teplota °C	Prostorová rychlost ^a	Složení produktu, % mol. (bez vody)			
		1-metoxy- -2-propanol	metoxy- aceton	aceton	ostatní vedlejší produkty
Nástřik čistý 1-metoxy-2-propanol					
380	10,2	45,6	43,7	5,1	5,6
390	15,3	50,3	37,3	5,8	6,6
380	23,0	53,6	33,4	7,7	5,3
400	10,2	34,1	48,2	10,8	6,9
Nástřik 80 % hm. 1-metoxy-2-propanolu + 20 % hm. vody					
380	8,2	10,5	75,3	6,2	8,0
390	8,2	6,2	72,0	10,7	11,1
390	18,4	28,0	62,1	4,4	5,5
400	8,2	3,9	56,4	24,0	15,7
400	18,4	10,4	64,8	11,0	13,8

^aV molech metoxypropanolu za hodinu na kilogram katalyzátoru

Příklad 5

Byl použit průmyslový katalyzátor vyráběný pro syntézu metanolu a složením odpovídající katalyzátoru z příkladu 1. Navážka katalyzátoru byla 40 g a jako nástřik sloužila směs 80 % hm. 1-metoxy-2-propanolu a 20 % hm. vody. Reakční teplota byla 390°C. Metoxypropanol byl nastříkovan prostorovou rychlostí 7,7 mol h⁻¹ kg_{kat}⁻¹. Po 90 hodinách bylo složení produktu (bez vody) 31,6 % mol. nezreagovaného 1-metoxy-2-propanolu, 59,1 % mol. metoxyacetonu, 6,4 % mol. acetonu a 1,9 % mol. ostatních vedlejších produktů.

Příklad 6

Byl použit 1 g katalyzátoru z příkladu 2 a na něj byl na-

stříkovan buď čistý 1-metoxy-2-butanol, nebo jeho směs s 20 % hm. vody. Příklady pokusů jsou uvedeny v tab. II.

Tabulka II

Teplota °C	Prostorová rychlost ^a	Složení produktu, % mol. (bez vody)			
		1-metoxy- -2-butanol	1-metoxy- -2-butanon	2-buta- non	ostatní vedlejší produkty
Nástřík čistý 1-metoxy-2-butanol					
370	21,6	13,6	75,5	6,9	4,0
380	21,6	11,5	60,9	20,6	7,0
390	9,6	0	37,5	43,4	19,1
400	21,6	0	55,6	33,7	10,7
Nástřík 80 % hm. 1-metoxy-2-butanolu + 20 % hm. vody					
370	17,3	13,2	74,9	10,1	1,8
380	17,3	7,5	77,6	10,2	4,7

^aV molech 1-metoxy-2-butanolu za hodinu na kg katalyzátoru

Příklad 7

Byl použit 1 g katalyzátoru z příkladu 2 a na něj byl při 390°C nastříkovan 1-fenoxy-2-propanol prostorovou rychlostí 10,5 mol h⁻¹ kg_{kat}⁻¹. Produkt obsahoval 22,1 % mol. nezreagovaného 1-fenoxy-2-propanolu a 41,0 % mol. fenoxycetonu.

Příklad 8

Byl použit 1 g katalyzátoru z příkladu 1 a na něj byla nastříkována při 400°C směs 80 % hm. 2-metoxy-1-cyklohexanolu a 20 % hm. vody prostorovou rychlostí 6,2 mol h⁻¹ kg_{kat}⁻¹. Produkt obsahoval (po odečtení vody) 68,8 % nezreagovaného metoxycyklohexanolu, 6,4 % mol. 2-metoxy-1-cyklohexanonu a 6,7 % mol. cyklohexanonu.

Příklad 9

Byl použit 1 g katalyzátoru z příkladu 2 a na něj byla nastříkována směs 80 % hm. 2-metoxy-1-etanolu a 20 % hm. vody prostorovou rychlostí 10,2 mol h⁻¹ kg_{kat}⁻¹ při 400°C. Produkt obsahoval 16,4 % mol. nezreagovaného metoxyetanolu, 35,6 % mol. metoxyacetaldehydu a 16,9 % mol. acetaldehydu.

Příklad 10

Byl srovnán katalyzátor z příkladu 3 s katalyzátorem z příkladu 2. Katalyzátory byly testovány pomocí reakce 1-metoxy-2-propanolu. Výsledky jsou shrnuty v tab. III.

Tabulka III

Srovnání původního a alkalizovaného katalyzátoru při reakci 1-metoxy-2-propanolu (prostorová rychlost $10,2 \text{ mol h}^{-1} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1}$)

Teplota °C	Složení produktu, % mol. (bez vody)			
	1-metoxy- -2-propanol	metoxy- aceton	aceton	ostatní vedlejší produkty
Katalyzátor z příkladu 2				
390	48,3	42,5	3,2	6,0
Katalyzátor z příkladu 3				
380	22,3	62,5	5,2	10,0
390	20,8	65,4	5,6	8,2

Příklad 11

Byl použit 1 g katalyzátoru z příkladu 1 a na něj byl při 395°C nastříkovan 1-p-tolyl-2-pentanol prostorovou rychlostí $7,4 \text{ mol h}^{-1} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1}$. Produkt obsahoval 37,6 % mol. nezreagovaného 1-p-tolyl-2-pentanolu a 32,0 % mol. 1-p-tolyl-2-pentanonu.

Vzniklé alkoxyketony nebo alkoxyaldehydy, příp. jejich aryloxy analogy, jsou meziprodukty při výrobě speciálních chemikálií, např. pesticidů nebo léčiv.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

265 359

1. Způsob výroby alkoxykarbonylových a aryloxykarbonylových sloučenin typu $R^1.CHOR.CO.R^2$ katalytickou dehydrogenací příslušných alkoxyalkoholů nebo aryloxyalkoholů typu $R^1.CHOR.CHOR.R^2$, kde R je alkylskupina C_1 až C_4 nebo fenylskupina anebo na jádře substituovaná fenylskupina s alkylskupinami C_1 až C_4 jako substituenty, R^1 a R^2 jsou vodík nebo alkylskupina C_1 až C_4 , vyznačený tím, že se vedou páry alkoholu přes chromitozinečnatý katalyzátor o molárním složení Cr:Zn 1:6 až 3:1 při teplotě 300 až 500°C a za celkového tlaku 0,1 až 0,5 MPa prostorovou rychlostí 3 až 30 mol h⁻¹ kg⁻¹_{kat}.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se k nastříkovanému alkoholu přidává 5 až 40 % hm. vody.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se katalyzátor alkali-
zuje 0,1 až 2 % hm. alkalického kovu.