



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219432
(11) (B1)

[51] Int. Cl.³
B 01 J 31/10
C 07 C 39/06

(22) Přihlášeno 03 06 81
(21) (PV 4103-81)

(40) Zveřejněno 30 04 82

(45) Vydáno 15 08 85

[75]

Autor vynálezu

JEŘÁBEK OLDŘICH ing., JIRÁSEK STANISLAV ing., KROUPA JIŘÍ dipl.
tech., ÚSTÍ nad Labem

[54] Komplexní heterogenní katalyzátor

1

2

Předmětem vynálezu je komplexní heterogenní katalyzátor pro C-alkylace. Úkolem bylo nalézt nový typ účinného selektivního katalyzátoru, který by byl dostatečně stabilní, s dlouhodobou životností a při jehož přípravě by nebylo zapotřebí používat toxických látek.

Účelu bylo dosaženo katalyzátorem na bázi silně kyselých katexů s vysokou aktivitou, parciálně neutralizovaných sekundárními nebo terciárními aminothioly.

Vynález se týká komplexního heterogenního katalyzátoru na bázi silně kyselých katexů modifikovaných thiolovými sloučeninami.

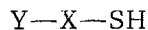
Při různých typech C-alkylací, zejména při alkylacích fenolických sloučenin karbonylovými látkami, se s oblibou používají silně kyselé katexy. Výhodou tohoto typu katalyzátoru je nejen vysoká účinnost, podmíněná dostatkem silně kyselých skupin $-\text{SO}_3\text{H}$ a vysokou povrchovou aktivitou, ale i snadné odstranění katalyzátoru z produktu a výhodné převedení průmyslových verzí alkylací na kontinuální procesy. K dalším výhodám náleží omezení kvant odpadních produktů, snížení průběhu nežádoucích vedlejších reakcí a podobně. V řadě případů však samotné katexy svou katalytickou účinností nestačí a je nutno používat další sloučeniny k dosažení dostatečně vysokých reakčních rychlostí. Mezi těmito sloučeninami a katexy lze velmi často pozorovat silný synergetický efekt a lze proto hovořit o komplexních katalyzátorech. Jedním z případů tohoto typu jsou kondenzace fenolu s aldehydy a ketony. V těchto případech samotné katexy i při velké povrchové aktivitě neposkytují dostatečné reakční rychlosti vyhovující průmyslovým záměrům. Přidávají se proto další látky, nejčastěji sloučeniny thiolového typu (sirovo-dík, merkaptany), aby se dosáhlo dostatečného zvýšení reakčních rychlostí.

V tomto případě je však nevýhodou, že přidané látky zůstávají v produktu a v řadě případů se musí nákladným způsobem odstraňovat.

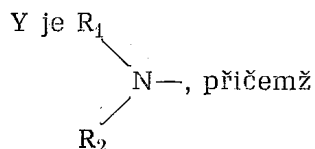
Poslední stav techniky tento závažný nedostatek řeší tím, že část skupin $-\text{SO}_3\text{H}$ se použije k zakotvení thiolové sloučeniny buďto formou esterové vazby, nebo neutralizací pomocí aminothioli, thiolů s kvartérní amoniou skupinou nebo thiazolidinů. Částečnou neutralizací silně kyselého katexu pomocí uvedených sloučenin vzniká komplexní heterogenní katalyzátor s dobrou účinností. Nevýhodou tohoto typu katalyzátoru, projevující se zejména při syntéze dianu, je menší selektivita, která vede při přítomnosti některých nežádoucích látek v produktu [isomery dianu, 2,4-bis(p-hydroxykumyl) fenol zvaný BPX, 4-(p-hydroxyfenyl)-2,2,4-trimetylchroman zvaný kodimer, a jiné] k postupné a poměrně rychlé ztrátě katalytické účinnosti v důsledku otravy a vymývání katalyzátoru. Nevýhodná je jejich vysoká cena, v důsledku obtížné dostupnosti thiolové složky. Relativně nejlepší výsledky byly získány částečnou neutralizací katexu s vysokou povrchovou aktivitou, aminoalkylthiolem, zejména aminoethylmerkaptanem. Tato látka je však velmi obtížně dostupná a v důsledku náročné a složité přípravy i velmi drahá. Bylo nutno nahradit aminoalkylthioly látkami alespoň stejné katalytické aktivity, ale snáze dostupný-

mi, které budou méně toxické, jednodušeji připravitelné a pokud možno stálé.

Nyní bylo zjištěno, že uvedené nevýhody odstraňuje nebo podstatně snižuje komplexní katalyzátor na bázi silně kyselých katexů, jehož pět až 30 % $-\text{SO}_3\text{H}$ skupin je neutralizováno sloučeninami obecného vzorce



kde



R_1 je H, alkyl C_1 až C_{10} , $(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$,
 R_2 je alkyl C_1 až C_{10} , $(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$, alkylaromatický zbytek s počtem uhlíků 7 až 10, n je 1 až 10, nebo alkylheterocyklický zbytek C_1 až C_{12} obsahující jako heteroatom dusík nebo kyslík, případně substituovaný $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ na alkylovém řetězci a

X je alkylen C_2 nebo C_m , kde m je 3 až 12, přičemž atomy uhlíku C_2 až C_{m-1} jsou případně substituovány $-\text{OH}$ nebo $-\text{SH}$.

K výhodám komplexního heterogenního katalyzátoru podle vynálezu náleží vysoká účinnost a selektivita pro syntézu bisfenolů, protože kontaminace katexu nežádoucími látkami je zanedbatelná. Je to způsobeno tím, že použité aminothioly vzhledem k jejich konfiguraci můžeme připravit ve vysoké čistotě.

Další výhodou komplexního katalyzátoru je vyšší stálost vazby aminothioli-katex zvláště v nevodném prostředí syntézní směsi pro přípravu bisfenolů, způsobená přítomností sekundárního nebo terciárního dusíku v molekule aminothioli.

Jelikož sekundární nebo terciární dusík je obvykle bazičtější, než dusík primární, je vazba mezi $-\text{SO}_3\text{H}$ skupinami a aminothioly se sekundární nebo terciární aminoskupinou mnohem odolnější vůči solvolýze než obvykle používanými aminothioly s primární aminoskupinou. Tím dochází při použití komplexního heterogenního katalyzátoru podle vynálezu k menšímu vymývání aminothioli reakční směsí.

Výhodou je i nižší toxicita terciární nebo sekundární aminoskupiny v použitých aminothiolech oproti aminothiolum s primární aminoskupinou vzhledem k menšímu počtu aktivních vodíků v aminoskupině.

Další důležitou výhodou je, že se při použití katalyzátoru podle vynálezu dosahuje vyšších průměrných výkonů daného výrobního zařízení a tedy i vyšší roční výrobní kapacity než při použití dosud známých katalyzátorů.

Katalyzátor podle vynálezu je připravitelný parciální neutralizací silně kyselých

katexů s vysokou povrchovou aktivitou, merkaptany obsahujícími v molekule nejméně jednu sekundární nebo terciární aminovou skupinu. Katexy pro způsob podle vynálezu se připravují známými způsoby, nejčastěji sulfonací styren-divinylbenzenových kopolymerů v přítomnosti rozpouštědel a podobně. Katalyzátory podle vynálezu lze výhodně používat pro přípravu dianu, ale i při kondenzaci fenolu s formaldehydem a podobně.

Příklad 1 až 7

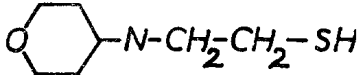
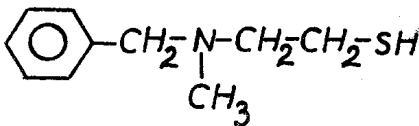
Výchozí silně kyselý katex byl připraven sulfonací styrendivinylbenzenového kopoly-

meru [zabudovány 4 hmot. % divinylbenzenu]. Katex obsahoval 5,05 mmolu skupin $-\text{SO}_3\text{H}$ v 1 g suché hmoty.

3,0 g suchého katexu se nechaly zbobtnat v destilované vodě po dobu 24 hodin při pokojové teplotě. Za míchání se přidal vodný roztok aminothioldihydrochloridu v množství 0,76 mmol SH/g suchého katexu. Směs byla 1 hodinu při pokojové teplotě míchána, matečný roztok odsát a získaný komplexní heterogenní katalyzátor promyt destilovanou vodou. Efekt katalyzátoru byl testován jednak dosaženou konverzí acetonu při kondenzaci s fenolem, jednak obsahem 4,4'-isomeru dianu v reakčním produktu.

Tabulka 1

aminomerkaptan pro komplexní heterogenní katalyzátor podle vynálezu

		konverze acetonu [%]	obsah 4,4'-isomeru dianu v produktu [% hm.]
př. 1:	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{SH}$	51,6	90,1
př. 2:	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SH})-\text{CH}_2\text{SH}$	51,3	89,5
př. 3:	$\text{NH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH})_2$	51,9	90,8
př. 4:	$\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH})_3$	52,6	91,1
př. 5:		53,0	90,3
př. 6:	$\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$	51,4	88,7
př. 7:		53,9	91,7

Molární poměr fenolu ku acetonu je 8 ku 1, reakční teplota 343 K, 12 g reakční směsi/hod.

Příklad 8 až 11

Katex popsáný v příkladu 1 byl ve zbobtnalém stavu parciálně zneutralizován různým množstvím N-dimetyl-etylmerkaptanu $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$. Komplexní katalyzátor byl po promytí destilovanou vodou o-

testován při kondenzaci fenolu s acetonem (molární poměr 8 ku 1). Byla sledována jednak dosažená konverze acetonu po 1 cyklu, jednak obsah 4,4'-isomeru dianu v produktu. Reakční teplota 343 K, 12 g/hod. reakční směsi.

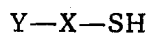
Tabulka 2

množství $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
(mmol/mmol $-\text{SO}_3\text{H}$) v katalyzátoru

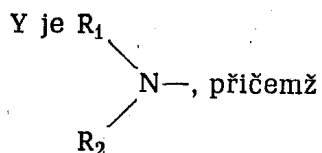
		konverze acetonu [%]	obsah 4,4'-isomeru dianu [% hm.] v produktu
př. 8:	0,10	51,8	91,3
př. 9:	0,15	57,5	92,9
př. 10:	0,20	59,3	93,6
př. 11:	0,25	59,0	93,4

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Komplexní heterogenní katalyzátor na bázi silně kyselých katexů s vysokou povrchovou aktivitou, parciálně neutralizovaný aminothioly, vyznačený tím, že 5 až 30 % skupin $-\text{SO}_3\text{H}$ katexu je zneutralizována sloučeninami obecného vzorce



kde



R_1 je H, alkyl C_1 až C_{10} , $(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$,
 R_2 je alkyl C_1 až C_{10} , $(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$, alkylaromatický zbytek s počtem uhlíků 7 až 10,

n je 1 až 10, nebo alkylheterocyklický zbytek C_1 až C_{12} obsahující jako heteroatom dusík nebo kyslík, případně substituovaný $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ na alkylovém řetězci a

X je alkylen C_2 nebo C_m , kde m je 3 až 12, přičemž atomy uhlíku C_2 až C_{m-1} jsou případně substituovány $-\text{OH}$ nebo $-\text{SH}$.