

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

294 007

(13) Druh dokumentu:

B6

(51) Int. Cl. :⁷

C 07 C 37/08

C 07 C 39/225

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1997-831
(22) Přihlášeno: 19.03.1997
(30) Právo přednosti: 20.03.1996 PL 1996/313419
(40) Zveřejněno: 17.06.1998
(Věstník č. 06/1998)
(47) Uděleno: 14.07.04
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: 15.09.2004
(Věstník č. 9/2004)

(73) Majitel patentu:

RÜTGERS KUREHA SOLVENTS GMBH, Duisburg,
DE

(72) Původce:

Stec Zbigniew, Gliwice, PL
Zawadiak Jan, Gliwice, PL
Knips Ulrich, Kamen, DE
Zellerhoff Robert, Hamminkeln, DE
Gilner Danuta, Gliwice, PL
Orlinska Beata, Katowice, PL
Polaczek Jerzy, Warszawa, PL
Witold Tecza, Raszyn, PL
Machowska Zofia, Warszawa, PL

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:

Způsob výroby beta-naftolu

(57) Anotace:

Způsob výroby β -naftolu katalytickou oxidací 2-isopropylnaftalenu kyslíkem a rozkladem získaného hydroperoxidu 2-isopropylnaftalenu, jehož podstata spočívá v tom, že se 2-isopropylnaftalen emulguje s vodným roztokem katalyzátoru, schopného katalyzovat oxidaci 2-isopropylnaftalenu na jeho hydroperoxid, získaná emulze se zahřeje na teplotu 50 °C až teplotu varu emulze, načež se emulze při této teplotě vystaví účinku kyslíku po dobu 2 až 20 hodin a vzniklý hydroperoxid 2-isopropylnaftalenu se v přítomnosti anorganické kyseliny štěpí na β -naftol a aceton.

CZ 294007 B6

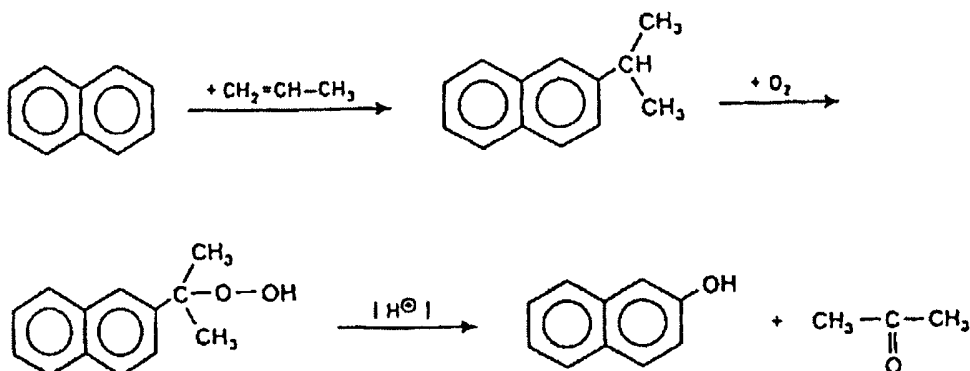
Způsob výroby β -naftoluOblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby β -naftolu katalytickou oxidací 2-isopropylnaftalenu a rozkladem vzniklého hydroperoxidu.

10 Dosavadní stav techniky

Odpovídající způsob výroby β -naftolu lze znázornit následujícím reakčním schématem:



15

Tento způsob, který je popsán v H. G. Franck, J. W. Stadelhofer, Industrielle Aromatenchemie, Springer Verlag 1987, však nelze provádět v průmyslovém měřítku, neboť se při oxidaci 2-isopropylnaftalenu dosáhne jen velmi nízkého výtěžku konverze, v důsledku čehož nejvýše dosažitelný obsah hydroperoxidu nepřesáhne 30 %. Další překážkou při provádění tohoto způsobu je nutnost použití výchozí látky neobsahující 1-isopropylnaftalen nebo obsahující jen malé množství 1-isopropylnaftalenu, neboť obsah posledně uvedené látky negativně ovlivňuje míru konverze 2-isopropylnaftalenu na hydroperoxid 2-isopropylnaftalenu. Jestliže výchozí 2-isopropylnaftalen obsahuje například 10 % 1-isopropylnaftalenu, dosahuje maximální koncentrace hydroperoxidu 2-isopropylnaftalenu v produktu pouze hodnoty 20 %.

25

Podstata vynálezu

Vynález si takto klade za cíl poskytnout způsob výroby β -naftolu, při kterém je možné použít jako výchozí látku procesní proud obsahující 1-isopropylnaftalen a 2-isopropylnaftalen, a to bez předchozího odstranění 1-isopropylnaftalenu.

Tohoto cíle je dosaženo způsobem výroby β -naftolu katalytickou oxidací 2-isopropylnaftalenu kyslíkem a rozkladem získaného hydroperoxidu 2-isopropylnaftalenu podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se 2-isopropylnaftalen emulguje s vodným roztokem katalyzátoru, schopného katalyzovat oxidaci 2-isopropylnaftalenu na jeho hydroperoxid, získaná emulze se zahřeje na teplotu 50 °C až teplotu varu emulze, načež se emulze při této teplotě vystaví účinku kyslíku po dobu 2 až 20 hodin a vzniklý hydroperoxid 2-isopropylnaftalenu se v přítomnosti anorganické kyseliny štěpí na β -naftol a aceton.

40

Výhodně se jako katalyzátor oxidace při způsobu podle vynálezu použijí organické sloučeniny mědi v množství 0,000001 až 0,01 mol na jeden mol 2-isopropylnaftalenu nebo anorganické

kyanidy nebo organické nitrily v množství 0,00001 až 0,2 mol na jeden mol 2-isopropyl-naftalenu.

5 Výhodněji se jako katalyzátor oxidace při způsobu podle vynálezu použije kyanid mědnatý v množství 0,000001 až 0,01 mol na jeden mol 2-isopropyl-naftalenu.

10 Výhodně se při způsobu podle vynálezu přidají k vodnému roztoku katalyzátoru hydroxidy alkalických kovů nebo uhličitany alkalických kovů v množství 0,001 až 1 hmotnostního dílu na 100 hmotnostních dílů vodného roztoku katalyzátoru.

Výhodně se při způsobu podle vynálezu přidají k vodnému roztoku katalyzátoru povrchově aktivní látky, zejména mastné kyseliny nebo soli mastných kyselin v množství 0,0001 až 0,1 hmotnostního dílu na 100 hmotnostních dílů vodného roztoku katalyzátoru.

15 Výhodně se při způsobu podle vynálezu 2-isopropyl-naftalen emulguje s vodným roztokem katalyzátoru v objemovém poměru 1:1.

20 S překvapením bylo zjištěno, že je při způsobu podle vynálezu možné dosáhnout v jediném reakčním stupni míry konverze 2-isopropyl-naftalenu na hydroperoxid 2-isopropyl-naftalenu přesahující 50 %, a to i v případě, kdy výchozí látka obsahuje 8 až 11 % 1-isopropyl-naftalenu. Po rozkladu hydroperoxidu 2-isopropyl-naftalenu se dosahuje až 86% výtěžku β -naftolu.

25 I když je možné v rámci vynálezu použít jakýkoliv katalyzátor, který je schopen účinně katalyzovat oxidaci 2-isopropyl-naftalenu na hydroperoxid 2-isopropyl-naftalen, výhodně se v rámci způsobu podle vynálezu používají anorganické nebo organické sloučeniny mědi, anorganické kyanidy nebo organické nitrily. Obzvláště výhodnými sloučeninami mědi jsou chloridy, stearáty, acetáty, karbonáty, acetylaceton, bromidy a oxidy jednomocné a dvojmocné mědi. Tyto sloučeniny mědi se výhodně používají v množství od 0,000001 do 0,1 mol na jeden mol 2-isopropyl-naftalenu. Obzvláště výhodnými anorganickými kyanidy a organickými nitrily jsou kyanid sodný, kyanid draselný a kyanid amonný, acetonitril, chloracetonitril, benzonitril, azobiskyanocyklohexan, azobisisobutyronitril a tetrakynoethylen. Tyto sloučeniny se používají výhodně v množství od 0,00001 do 0,2 mol na jeden mol 2-isopropyl-naftalenu.

35 V rámci výhodného provedení způsobu podle vynálezu se k vodnému roztoku katalyzátoru přidávají hydroxidy alkalických kovů nebo uhličitany alkalických kovů v množství od 0,001 do 1 hmotnostního dílu na 100 hmotnostních dílů vodného roztoku katalyzátoru. Výhodně činí objemový poměr uhlovodíkové fáze k vodnému roztoku katalyzátoru 1:5 až 3:1, zejména 1:1.

40 Po ukončení katalytické oxidace 2-isopropyl-naftalenu se získaná organická fáze oddělí od vodné fáze, načež se zředí acetonem, například 10 až 200 hmotnostními díly acetonu na jeden hmotnostní díl organické fáze, načež se v organické fázi obsažený hydroperoxid 2-isopropyl-naftalenu štěpí v přítomnosti anorganické kyseliny, například kyseliny sírové, zahřátím na teplotu 20 až 70 °C. Tato reakce se výhodně provádí při teplotě varu acetonu, přičemž se uvedená organická fáze zavádí do acetonového roztoku anorganické kyseliny. Získaný β -naftol může být 45 potom snadno izolován extrakcí alkalickými roztoky nebo krystalizací a popřípadě destilací; uhlovodíková vrstva se po extrakci dodatečně oxiduje peroxidem vodíku v přítomnosti katalyzátoru, načež se dodatečně získaný hydroperoxid opětovně rozštěpí.

50 Způsob výroby β -naftolu podle vynálezu má ve srovnání s již známými postupy výroby β -naftolu zejména výhodu spočívající v tom, že především umožňuje dosažení míry konverze 2-isopropyl-naftalenu na hydroperoxid 2-isopropyl-naftalenu v jediném stupni přesahující 50 %, přičemž dodatečným zpracováním reakční směsi po izolaci β -naftolu peroxidem vodíku se v jediném stupni dosáhne až 60 až 70% míry konverze 2-isopropyl-naftalenu na hydroperoxid 2-isopropyl-naftalenu.

55

Příklady provedení vynálezu

5 Příklad I

Do termostatického skleněného reaktoru opatřeného magnetickým míchadlem se zavedou 3 g technického 2-isopropylnaftalenu (Rütgers Kureha Solvents GmbH, Duisburg, Spolková republika Německo) majícího čistotu 90,2 % a obsahujícího 9 % 1-isopropylnaftalenu, 30 cm³ 0,3% vodného roztoku hydroxidu sodného, 0,001 g kyseliny palmitové a 0,0005 g kyanidu měďnatého. Obsah reaktoru se míchá při teplotě místnosti až do okamžiku vytvoření emulze, načež se emulze zahřeje na teplotu 90 °C. Potom se do reaktoru zavádí technický kyslík a přitom se emulze zahřívá na uvedenou teplotu po dobu 13 hodin. Po oddělení vodné vrstvy odstředěním obsahuje organická vrstva 54,3 % hydroperoxidu 2-isopropylnaftalenu a 9,3 % 2-isopropyl-naftylalkoholu.

Tato vrstva se potom po kapkách přidá k jednoprocennímu roztoku kyseliny sírové v acetonu při současném oddělování acetonu tvořícího se při rozkladu hydroperoxidu. Po extrakci destilačního zbytku 15% roztokem hydroxidu sodného a po nasycení extraktu 20% roztokem kyseliny sírové se získá 1,18 g β-naftolu, který po jednonásobném překrystalování ze zředěného ethanolu při teplotě 121,9 °C taje. Do organické vrstvy se po extrakci přidají 3 cm³ 30% roztoku peroxidu vodíku a kyseliny sírové, čímž se získá další 2-isopropylnaftalenhydroperoxid, který po svém rozložení (jako nahoře) poskytne dodatečně 0,16 g β-naftolu.

25

Příklady II – IX

Stejným způsobem jako v příkladu I a za použití katalyzátorů uvedených v tabulce 1, aktivátorů a za podmínek, uvedených rovněž v tabulce, se dospěje ke konverzím, uvedeným v tabulce 1, 2-isopropylnaftalenu na hydroperoxid technického 2-isopropylnaftalenu, jehož charakteristika je zřejmá z příkladu I. Ve všech těchto případech se získá 1,03 až 1,16 g β-naftolu a dodatečně ještě asi 0,13 až 0,17 g β-naftolu po rozkladu hydroperoxidu vzniklého oxidací 2-isopropyl-naftylalkoholu peroxidem vodíku.

35

Tabulka 1

příklad	vodní fáze (3 cm ³)	katalyzátor + aktivátor	povrchově aktivní látky	dobu reakce (h)	reakční teplota (°C)	konverze 2-isopropylnaftalenu na hydroperoxid %
II	0,3 % NaOH	CuCl ₂ ·2H ₂ O NaCN	kyselina palmitová	12	90	50,9
III	0,3 % NaOH	stearát měďnatý azobicyklobenzyl-nitril	—	12	92	49,9
IV	1 % NaOH	stearát měďnatý benzonitril	—	13	92	50,3
V	1 % NaOH	stearát měďnatý chloracetonitril	—	13	92	50,1
VI	1 % KOH	CuCl ₂ ·2H ₂ O KCN	kyselina stearová	12	90	50,7
VII	1 % KOH	dusičnan měďnatý tetrakynoethylen	kyselina stearová	12	90	50,9
VIII	1 % KOH	Cu ₂ O azobisisobutyro- nitril	kyselina palmitová	10	92	51,3
IX	1 % Na ₂ CO ₃	stearát měďnatý azobicyklohexylnitril	kyselina palmitová	12	90	45,0

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Způsob výroby β -naftolu katalytickou oxidací 2-isopropylnaftalenu kyslíkem a rozkladem získaného hydroperoxidu 2-isopropylnaftalenu, **vyznačený tím**, že se 2-isopropylnaftalen emulguje s vodným roztokem katalyzátoru, schopného katalyzovat oxidaci 2-isopropylnaftalenu na jeho hydroperoxid, získaná emulze se zahřeje na teplotu 50 °C až teplotu varu emulze, načež se emulze při této teplotě vystaví účinku kyslíku po dobu 2 až 20 hodin a vzniklý hydroperoxid 2-isopropylnaftalenu se v přítomnosti anorganické kyseliny štěpí na β -naftol a aceton.

10

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že se jako katalyzátor oxidace použijí sloučeniny mědi v množství 0,000001 až 0,01 mol na jeden mol 2-isopropylnaftalenu nebo anorganické kyanidy nebo organické nitrily v množství 0,00001 až 2 mol na jeden mol 2-isopropylnaftalenu.

15

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačený tím**, že se jako katalyzátor oxidace použije kyanid měďnatý v množství 0,000001 až 0,01 mol na jeden mol 2-isopropylnaftalenu.

20

4. Způsob podle nároků 1 až 3, **vyznačený tím**, že se k vodnému roztoku katalyzátoru přidají hydroxidy alkalických kovů nebo uhličitany alkalických kovů v množství 0,001 až 1 hmotnostního dílu na 100 hmotnostních dílů vodného roztoku katalyzátoru.

25

5. Způsob podle nároků 1 až 4, **vyznačený tím**, že se k vodnému roztoku katalyzátoru přidají povrchově aktivní látky, zejména masné kyseliny nebo soli mastných kyselin v množství 0,0001 až 0,1 hmotnostního dílu na 100 hmotnostních dílů vodného roztoku katalyzátoru.

30

6. Způsob podle nároků 1 až 5, **vyznačený tím**, že se 2-isopropylnaftalen emulguje s vodným roztokem katalyzátoru v objemovém poměru 1:1.

35

Konec dokumentu
