



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: P 95 02598
(22) A bejelentés napja: 1995. 09. 05.
(30) Elsőbbségi adatok:
1701/94 1994. 09. 06. AT

(40) A közzététel napja: 1996. 06. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2003. 08. 28.

(11) Lajstromszám:

222 573 B1

(51) Int. Cl.⁷

C 07 C 55/02

(72) Feltalálók:

Friedhuber, Johann, Linz (AT)
dr. Kos, Carlo, Leonding (AT)
Schöftner, Manfred, Linz (AT)

(73) Szabadalmaz:

DSM Fine Chemicals Austria Nfg. GmbH & Co.
KG, Linz (AT)

(74) Képviselő:

dr. Láng Tivadarné, S. B. G. & K. Szabadalmi
Ügyvivői Iroda, Budapest

(54)

**Eljárás mono- vagy dikarbonsavak előállítására aldehidekből,
ezek acetáljaiból vagy félacetáljaiból, továbbá ezek keverékéből**

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás 4–22 szénatomos alifás vagy aromás mono- vagy dikarbonsavak előállítására a megfelelő, azonos szénatomszámú aldehidek oxidációjával, amely abban áll, hogy aldehidként alifás vagy aromás, egy vagy két aldehidcsoportot, félacetál- vagy acetálcsoportokat, vagy ezek keverékét tartalmazó al-

dehidet alkalmaznak, és az oxidációt katalizátor távollétében hangyasav, ecetsav és propionsav által alkotott csoportba tartozó egyik karbonsavban vagy karbonsav-víz keverékében, 50–130 °C hőmérsékleten és 1–25 bar nyomáson egy oxidálószer jelenlétében hajtják végre.

A találmány tárgya eljárás mono- vagy dikarbonsavak előállítására aldehidekből, ezek acetáljaiból vagy fél-acetáljaiból, továbbá ezek keverékeiből, katalizátor nélkül.

A mono- vagy dikarbonsavak, különösen az alfa, omega-alkándikarbonsavak, értékes vegyipari kimenő-termékek, amelyeket például gyógyszerek, kozmetikumok, kenőanyagok és hasonlók gyártása során alkalmaznak.

Az irodalomból emiatt számos lehetőség ismert mono- és dikarbonsavak előállítására.

A GB 2,034,310 számú nagy-britanniai szabadalmi leírásban például aldehidsavak, illetve dialdehidek oxidációját ismertetik savanyú oldatban és kobaltsó- és/vagy vassó-katalizátor jelenlétében.

A GB 1,539,573 számú nagy-britanniai szabadalmi leírás szerint is katalizátor szükséges az aldehidsavak oxidációjához, a megfelelő dikarbonsavakhoz.

Minden eddig leírt, savanyú oldatban elvégzett oxidáció hátránya azonban egy katalizátor szükségessége, amelyet a végbement reakció után a reakciókeverékből el kell távolítani.

Ismertek olyan eljárások is, amelyeket katalizátor hozzáadása nélkül hajtanak végre, ezeknek azonban az a hátránya, hogy az oxidáció protonmentes oldószerben, így például klór-benzolban, megy végbe. További hátrány, hogy ezeknél az eljárásoknál az aldehideknek nem szabad acetált tartalmazniuk.

Találmányunk célja eszerint olyan eljárás, amely nagy kitermeléssel szolgáltat nagy tisztaságú mono- és dikarbonsavakat katalizátor és protonmentes oldószer alkalmazása nélkül. Emellett a kimenőtermékeknek acetáltartalma is lehet.

Ezt a feladatot a találmány értelmében úgy oldjuk meg, hogy a 4–22 szénatomos, alifás vagy aromás mono- vagy dikarbonsavakat a megfelelő, ugyanannyi szénatomszámú aldehidek oxidációjával állítjuk elő. Az eljárás során az oxidációt a hangyasav, ecetsav és propionsav által alkotott csoportba tartozó egyik karbonsavban vagy karbonsav-víz keverékében 50–130 °C hőmérsékleten és 1–25 bar nyomáson egy oxidálószer jelenlétében hajtjuk végre.

A találmány szerinti eljárás értelmében a mono- vagy dikarbonsavakat a megfelelő aldehyd oxidációjával nyerjük.

Aldehydként szóba jöhet maga egy aldehyd, annak acetálja vagy félacetálja, vagy egy aldehydből és annak félacetáljából és/vagy acetáljából álló keverék. Az aldehidekből és acetálokból álló alkalmas keverékeknek 1–99% aldehydtartalma, illetve 1–99% acetáltartalma lehet.

Az alkalmazott aldehidek mindenkor egy vagy két aldehydcsoporttal, illetve félacetál- vagy acetálcsoportokkal rendelkező, mind alifás, mind aromás aldehidek lehetnek. Az alifás aldehyd lehet 4–22 szénatomos, előnyös módon 6–15 szénatomos, egyenes láncú, elágazó vagy gyűrűs mono- vagy dialdehyd, ahol is az alkilán-cok szubsztituátlanok vagy a reakciókörülmények között inert csoportokkal lehetnek szubsztituálva. Ilyen inert csoportok például az arilcsoportok – így például

szubsztituátlan, vagy alkilcsoporttal, amely előnyös módon 1–6, különösen előnyös módon 1–4 szénatomos, úgymint metil-, etil-, izopropil-, butil-, neopen-til- vagy hexilcsoport, alkoxicsoporttal, amely előnyös módon 1–6, különösen előnyös módon 1–4 szénatomos, úgymint metoxi-, etoxi-, butoxi-, izopentoxi- vagy hexoxicsoport, vagy halogénnel szubsztituált fenil- vagy naftilcsoport – vagy alkoxicsoportok, előnyös módon 1–6 szénatomos alkoxicsoportok. További példák a reakciókörülmények között inert csoportokra az észtercsoportok, előnyös módon az észterrészen 1–4 szénatommal rendelkező észtercsoportok.

Aromás aldehidek azok az aldehidek, amelyeknél egy vagy két aldehydcsoport közvetlenül egy aromás szénatomhoz kapcsolódik, például egy fenil-, naftil- vagy piridilcsoportban, úgymint benzaldehyd, ftáaldehid, naftilaldehid, piridinaldehyd vagy -dialdehidek.

Előnyös módon 4–22 szénatomos szubsztituátlan alifás mono- és dialdehideket, különösen előnyös módon dialdehideket használunk.

Aldehydek előállítására számos eljárás ismert. Az US 4,607,126 vagy az US 4,769,464 számú amerikai szabadalmak szerint aldehideket vagy dialdehideket üzemi méretben kényelmes módon, például ozonolízissel, olefines kettős kötések redukációjával lehet előállítani.

A reakció kivitelezéséhez az US 4,769,464 számú amerikai szabadalmi leírás szerint az aldehidek előállításához legalább egy olefines kettős kötést tartalmazó, megfelelő vegyületet feloldanak egy szerves oldószerben, amelyben a vegyület jól oldódik, például egy alacsony szénatomszámú alkoholban, és egyenértéknyi ózonnal kezelik. Az ozonizálást körülbelül –30–0 °C-on, előnyös módon körülbelül –20–0 °C-on végzik.

Az ozonolízis termékeinek az ozonizálást követő katalitikus hidrogénezését hígított oldatban végzik, ahol is a hidrogénezés alatt előnyös módon ellenőrzött, legfeljebb 0,1 mol/l peroxidtartalmat tartanak be. Ehhez elkészítik a katalizátor szuszpenzióját oldószerben és hidrogénben, és az ozonolízisoldatot folyamatosan betáplálják. A reakcióközegnek ezzel az eljárással alacsonyan tartott peroxidtartalma révén megakadályozzák a katalizátor megmérgeződését és aktivitásának csökkenését.

A hidrogénezés gyakorlatilag nyomás nélküli körülmények között folyik le, a levegő hidrogénezőreaktorba való behatolásának megakadályozása végett mégis alkalmazott nyomás általában 1–3 bar nagyságú.

A hidrogénezésnél a reakció-hőmérséklet körülbelül 20–40 °C. A pH-értéket a hidrogénezés alatt 2–7 közötti tartományban tartják. Mivel a hidrogénezés alatt kis mennyiségű savas melléktermék keletkezhet, a pH-érték adott esetben lúg hozzáadásával, előnyös módon hígított nátrónlúggal vagy káliumlúggal a kívánt tartományban tartható.

A pH-értéktől függően aldehidek, azok félacetáljai, acetáljai vagy ugyanezek keverékei keletkeznek. Az aldehidek elkülönítésére a katalizátort kiszűrjük, és az oldószert eltávolítjuk.

A találmány szerinti eljárásban előnyösen alkalmazuk az ismertetett eljárás szerint előállítható aldehideket.

A megfelelő aldehidet karbonsavban mint hígító-szerben, vagy karbonsav-víz keverékében oxidálószer segítségével a kívánt mono- vagy dikarbonsavvá oxidáljuk. Hígítószerként alkalmas karbonsavak a hangyasav, az ecetsav, a propionsav és hasonló. Oldószerként elő-
nyös módon ecetsavat használunk. A karbonsavakat le-
het egyedül vagy vízzel alkotott keverékben használni. A karbonsavakat előnyös módon vízzel alkotott keve-
rekben alkalmazzuk. A víz részaránya 0,1–25 térfog-
at% lehet, előnyös módon 5–15 térfogat%.

Az aldehidek koncentrációja az oldatban a találmány szerinti eljárás szempontjából csak csekély jelentőségű. Általában a lehető legnagyobb aldehidkoncentrációkat állítjuk elő, hogy oldószert takarítsunk meg. A koncent-
rációnak azonban nem kell olyan nagy lennie, hogy az aldehidek vagy a képződött karbonsavak a reakció-
hőmérsékleten a reakcióoldatból kiváljanak.

Oxidálószerként oxigént vagy levegőt, előnyös mó-
don oxigént használunk.

Az oxidációt előnyös módon nyomás alatt hajtjuk végre, ahol is 1–25 bar, előnyös módon 8–25 bar nyo-
mást alkalmazunk. A reakció-hőmérséklet körülbelül 50–130 °C, előnyös módon 60–90 °C.

A reakció befejeződése után a reakcióoldatot lehűt-
jük, előnyös módon 0–35 °C-ra, és reakciótermékek szerint, megfelelően feldolgozzuk.

A termikusan stabil monokarbonsavakat desztillá-
cióval választjuk el, a termikusan nem stabil monokar-
bonsavakat viszont, amennyiben vízben oldhatatlanok, az oldószer vízzel történő kimosása útján elkülönítjük a
reakcióelegyből. A dikarbonsavakat például, ameddig hidegen, 0–35 °C-on, az oldószerben rosszul vagy nem
oldódnak, kristályosítással és az azt követő szilárd-
anyag-elválasztással különítjük el. A keletkező anyalúg az aldehidalkotókkal és vízzel való kiegészítés után új-
ból közvetlenül az oxidációs folyamatba vezethető. Az így elkülönített karbonsavak kívánt esetben még szoká-
sos eljárásokkal, például átkristályosítással vagy desztillációval, illetve kromatográfiás módszerekkel tisztítha-
tók. A találmány szerinti eljárás mind nem folytonosan, mind folytonosan végrehajtható.

A találmány szerinti eljárás egyik előnyös kiviteli alakjában 4–22 szénatomos, alifás és aromás mono-
vagy dikarbonsavakat úgy állítunk elő, hogy egy, leg-
alább egy olefin kettős kötést tartalmazó, megfelelő vegyületet ózonnal oldószer jelenlétében reagáltatunk, a keletkezett peroxidoldatot katalitikusan hidrogénez-
zük, majd a keletkezett aldehidet – az oldószer és a katalizátor elkülönítése után – a hangyasav, ecetsav és propionsav által alkotott csoportba tartozó egyik kar-
bonsav vagy karbonsav-víz keverék jelenlétében, katalizátor nélkül a kívánt mono- vagy dikarbonsavvá oxi-
dáljuk.

Az ozonizálást és az azt követő hidrogénezést elő-
nyös módon az US 4,769,464 számú amerikai szabadal-
mi leírásban ismertetett eljárás szerint, az oxidációt a
fent felsorolt körülmények között végezzük. Legalább egy olefin kettős kötést tartalmazó vegyületként olyan vegyületek jöhetnek szóba, amelyek a fent felsor-
olt aldehidekhez vezetnek.

Erre példák a legalább egy olefin kettős kötést tar-
talmazó, egyenes láncú, elágazó vagy gyűrűs (C4–C22)
alkének, amelyek adott esetben a már említett, a reakció-
körülmények között inert csoportokkal lehetnek szubsztituálva, úgymint butén, pentén, hexén, izoprén, izobu-
tén, izooktén, butadién, oktadién, hexadecén, ciklohe-
xén, ciklooktadién, ciklooktén, ciklododecén, ciklodekatrién, terpén vagy legalább egy olefin kettős kö-
tést tartalmazó, aromás vegyületek, mint például sztirol,
divinil-benzol, naftil-sztirol vagy difenil-etilén.

A találmány szerinti eljárással nagy tisztaságú mo-
no- és dikarbonsavakat kapunk kitűnő kitermeléssel. Rendszerint 90–98%-os kitermeléseket célunk meg lé-
nyeges mennyiségű melléktermék vagy szennyvíz és környezetszennyező szennegő nélkül. A mono- és
dikarbonsavakat legalább 95%-os tisztasággal, általá-
ban azonban 98% feletti tisztasággal kapjuk, miáltal a legtöbb esetben nincs szükség a végtermék további tisztítására.

1. példa

Oktándisav

110,2 g (1 mol) ciklooktént (tisztaság 95%) 1500 ml metanolban feloldottunk, –20 °C-ra lehűtöttük, és egy
4 tömeg% ózontartalmú O₂/O₃ keveréket vezetünk be, míg az oldatba 1 mol ózon nem került.

Ezt követően hidrogénezőreaktorban, amelyben 2 g palládiumkatalizátort (Lindlar) helyeztünk el, és hidrogénnel töltöttünk fel, a kapott ozonizálóoldatot egy ada-
golóedényen át folyamatosan tápláltuk, hogy a peroxid-tartalom ne lépje túl a 0,02 mol/l koncentrációt.

Erőteljes keverés és hidrogén-hozzáadás közben negatív peroxidpróbaig hidrogénezünk.

A hidrogénezőoldatból a katalizátort kiszűrtük, az oldószert vákuumban eltávolítottuk, és a maradékot 90%-os ecetsavban feloldottuk úgy, hogy az aldehid
koncentrációja 1 mol/l oldat legyen.

Az oldatot autoklávban oxigénnel 10 bar nyomáson és 80 °C hőmérsékleten oxidáltuk. A reakció befejező-
dése után az autoklávot nyomásmentesítettük, és az oldatot 15–20 °C-ra hűtöttük. A keletkezett csapadékot szűrtük, és 20 mbar-os vákuumban 80 °C-on szárítottuk. Az anyalúgot vízzel, oldószerezrel és nyersaldehid-
del a szükséges koncentrációra hoztuk, és a körfolyamatban újból felhasználtuk az oxidációs lépésben. Így 125–152 g, >98% tisztaságú oktándisavat kaptunk ciklusonként.

2. példa

Oktándisav

Az 1. példával analóg módon 108,18 g (1 mol) ciklooktadiént (tisztaság 95%) ózonnal vegyítettünk, míg az oldatba 0,5 mol ózon került, és az így kapott ozonizálóoldatot az 1. példával analóg módon hidrogé-
neztük.

Az így kapott hidrogénezőoldat oktándiált és annak acetalját tartalmazta.

Az aldehid/acetál keverék oxidációját az 1. példával analóg módon végeztük. Így 125 g, 96% tisztaságú oktándisavat kaptunk ciklusonként.

3. példa**Dodekándisav**

Az 1. példával megegyező módon, 166,4 g (1 mol) ciklododecént (tisztaság 95%) dodekándiállá ozonizáltunk, és azt követően katalitikusan hidrogénezttük.

A dodekándiál oxidációját szintén az 1. példával megegyező módon végeztük.

220 g, 98% tisztaságú dodekándisavat kaptunk ciklusonként.

4. példa**Dodekándisav**

162,3 g (1 mol) ciklododekatriént (tisztaság 95%) 1500 ml metanolban feloldottunk, -20°C -ra lehűtöttük, és 4 tömeg% ózontartalmú O_3/C_2 keveréket vezetünk be, míg az oldatba 0,33 mol ózon nem került. Az 1. példával megegyező módon kapott hidrogénezőoldat dodekándiált és annak acetálját tartalmazta.

A keletkezett ciklododekánt az ecetsavoldatból az oxidáció előtt petroléteres extrakcióval távolítottuk el.

Az aldehid/acetál keverék oxidációját az 1. példával megegyező módon, 15 bar-on végeztük.

183 g, 98% tisztaságú dodekándisavat kaptunk ciklusonként.

5. példa**Tridekándisav**

338,58 g (1 mol) erukasavat (tisztaság 95%) az 1. példával megegyező módon ozonizáltunk, és azt követően hidrogénezttük.

Az így kapott hidrogénezőoldat nonanált és tridekán-aldehidsavat tartalmazott, és desztillációval választottuk el.

Az oxidációhoz a megfelelő aldehidfrakciót használtuk, és az 1. példával megegyező módon, 14 bar-on oxidáltuk. 185 g, 95% tisztaságú tridekándisavat kaptunk ciklusonként.

6. példa**Pelargonsav**

338,58 g (1 mol) erukasavat (tisztaság 93%) az 1. példával megegyező módon ozonizáltunk, és azt követően hidrogénezttük. Az így kapott hidrogénezőoldat pelargonaldehidet és tridekanálsavat tartalmazott.

Az oxidációhoz a megfelelő aldehidfrakciót használtuk, és az 1. példával megegyező módon, 20 bar-on oxidáltuk.

132 g, 94% tisztaságú pelargonsavat kaptunk ciklusonként.

7. példa**Pentadekánsav**

224,4 g (1 mol) hexadecént (tisztaság 95%) az 1. példával megegyező módon ozonizáltunk, és azt követően pentadekanállá hidrogénezttük.

Az aldehid oxidációja az 1. példával megegyező módon zajlott le.

A reakció befejeződése után az autoklávot nyomásmentesítettük, az oldószert vákuumban eltávolítottuk, és a maradékot hűtés közben, vízben kevertük.

Az így kapott pentadekánsavat elválasztottuk és szárítottuk.

Kitermelés: 92%.

Tisztaság: 93%.

A találmány szerinti eljárással továbbá a következő termékeket állítottuk elő:

Példa	E	P	p (bar)	T ($^{\circ}\text{C}$)	A (%)	R (%)
8.	13-Oxo-tridekánsav-metil-észter	Brasszilsav-monometil-észter	14	64–90	92	95
9.	2-Etil-hexanal	2-Etil-hexánsav	20	80	98	95
10.	1,12-Dimetoxi-1,12-dihidroxidodekán	Dodekándisav	16	80–85	99	95
11.	1,1,8,8-Tetrametoxi-oktán	Oktándisav	10	80–85	90	90
12.	Heptándialdehid	Heptándisav	15	80–85	97	90
13.	9-Oxo-nonánsav-metil-észter	Azelainsav-monometil-észter	10	80–83	92	94
14.	Benzaldehid	Benzoessav	12	80–85	98	98

Hígítószerként mindig ecetsavat használtunk.

A következő rövidítéseket alkalmaztuk:

E az oxidáció kiindulási anyaga

P az oxidációval kapott termék

p nyomás

T hőmérséklet

A kitermelés

R tisztaság

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

- 55 1. Eljárás 4–22 szénatomos alifás vagy aromás mono- vagy dikarbonsavak előállítására a megfelelő, azonos szénatomszámú aldehidek oxidációjával, *azzal jellemelve*, hogy aldehidként alifás vagy aromás, egy vagy két aldehidcsoportot, félacetál- vagy acetálcsoportokat vagy ezek keverékét tartalmazó aldehidet alkalma-
- 60

zunk, és az oxidációt katalizátor távollétében hangyasav, ecetsav és propionsav által alkotott csoportba tartozó egyik karbonsavban vagy karbonsav-víz keverékében, 50–130 °C hőmérsékleten és 1–25 bar nyomáson egy oxidálószer jelenlétében hajtjuk végre.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy aldehidből, annak acetáljából és/vagy félacetáljából álló keveréket alkalmazunk, melynek aldehidtartalma 1–99% közötti.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy karbonsavként ecetsavat alkalmazunk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oxidációt karbonsav-víz keverékben végezzük, melynek víztartalma 0,1–25 térfogat%.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oxidációt 60–90 °C hőmérsékleten végezzük.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oxidációt 8–25 bar nyomáson végezzük.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy oxidálószerként oxigént alkalmazunk.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy legalább egy olefines kettős kötést tartalmazó vegyületet ózonnal oldószer jelenlétében reagáltatunk, a keletkező peroxidoldatot katalitikusan hidrogénez-zük, majd az így kapott aldehidet – az oldószer és a katalizátor elkülönítése után – hangyasav, ecetsav és propionsav által alkotott csoportba tartozó egyik karbonsavban vagy karbonsav-víz keverékében, 50–130 °C hőmérsékleten és 1–25 bar nyomáson egy oxidálószer jelenlétében a kívánt mono- vagy dikarbonsavvá oxidáljuk.