

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 138 756

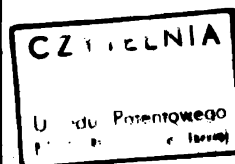
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 83 11 17 (P. 244600)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 05 21

Opis patentowy opublikowano: 88 05 31



Int. Cl.⁴ C07C 33/22

Twórcy wynalazku: Jacek Kijeński, Urszula Ostaszewska, Iwona Cieślowska-Glińska,
Marek Gliński

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

SPOSÓB WYTWARZANIA ALKOHOLU β -fenyloetylowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alkoholu β -fenyloetylowego, który jest ważnym półproduktem w dziedzinie chemii gospodarczej. Jest on szeroko stosowanym składnikiem kompozycji zapachowych o nucie kwiatowej, takiej jak róża, konwalia, hiacynt i bez. Alkohol β -fenyloetylowy znajduje także zastosowanie jako składnik wielu aromatów spożywczych.

Znany sposób wytwarzania alkoholu β -fenyloetylowego polega na reakcji uwodornienia tlenku styrenu gazowym wodorem pod zwiększonym ciśnieniem i w obecności katalizatora. Jest to proces periodyczny prowadzony w zawieszynie lub warunkach homofazowych. Do znanych katalizatorów stosowanych w tym procesie należą nikiel Raney'a (opis patentowy RFN nr 2 641 82), tlenek platyny, układy niklowo-borowe i kobaltowo-borowe, ftalocyjaninowe kompleksy kobaltu, kationowe kompleksy rodu, karbonylki molibdenu i pallad na nośniku tlenkowym (opis patentowy RFN nr 2 206 805). Jednakże większość tych katalizatorów wymaga specjalnego przygotowania, a ponadto powodują one tworzenie się ubocznych produktów odtleniania tlenku styrenu - styrenu i etylobenzenu oraz aldehydu fenylooctowego. Obecność tych produktów ubocznych uniemożliwia zastosowanie alkoholu β -fenyloetylowego do kompozycji zapachowych, a ich usuwanie jest kłopotliwe. Niedogodnością powyższego procesu jest konieczność stosowania gazowego wodoru i podwyższonego ciśnienia.

Sposób według wynalazku polega na uwodornieniu tlenku styrenu na drodze wymiany wodoru z alkoholem alifatycznym zawierającym 1-4 atomów węgla jako donorem wodoru, w obecności tlenku magnezu jako katalizatora, w układzie przepływowym, przy czym mieszaninę tlenku styrenu i alkoholu alifatycznego w stosunku molowym 1:6 do 1:1 przepuszcza się, w temperaturze 623-673 K, przez złożę tlenku magnezu, prażonego w temperaturze 823-1023 K w strumieniu suchego i odtlenionego azotu lub w atmosferze powietrza. W wyniku katalitycznej reakcji tlenku styrenu z alkoholem alifatycznym powstaje selektywnie alkohol β -fenyloetylowy, a stosowany jako donor wodoru alkohol alifatyczny ulega przemianie do odpowiedniego związku karbonylowego - aldehydu lub ketonu.

Sposób otrzymywania alkoholu β -fenyloetylowego według wynalazku polega na odmiennym chemicznym procesie w porównaniu do stosowanych dotychczas reakcji uwodornienia tlenku styrenu. Podstawą procesu jest reakcja przeniesienia wodoru pomiędzy dwoma reagentami - alkoholem (donor wodoru) i tlenkiem styrenu (akceptor wodoru).

Proces według wynalazku można prowadzić w sposób ciągły, a stosowany katalizator jest łatwo dostępny i nie wymaga szczególnego przygotowania. Reakcja przebiega w łagodnych warunkach pod ciśnieniem atmosferycznym i charakteryzuje się wysoką selektywnością - nie tworzą się produkty uboczne. Ponadto wyeliminowana jest konieczność oddzielania katalizatora od produktu reakcji.

Sposób według wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d I. W typowym reaktorze przepływowym z nieruchomym złożem katalizatora, wyposażonym w ogrzewanie elektryczne, termoparę i chłodnicę umieszcza się 50 g tlenku magnezu o granulacji 0,5 - 1 mm, wyprażonego wstępnie w strumieniu odtlenionego i suchego azotu w temperaturze 1023 K. Po ustaleniu się temperatury 623 K rozpoczyna się podawanie, za pomocą pompy dozującej, roztworu tlenku styrenu w etanolu o stosunku molowym 1:2; prędkość podawania substratu wynosi 1 g roztworu $\cdot 1g^{-1}$ katalizatora $\cdot 1h^{-1}$. Skroplone produkty zbiera się w odbieralniku.

Otrzymuje się roztwór o składzie molowym: alkohol β -fenyloetylowy - 27,9%, tlenek styrenu - 5,5%, etanol - 38,7%, aldehyd octowy - 27,9%. Konwersja tlenku styrenu wynosi 83,5% przy selektywności w kierunku alkoholu β -fenyloetylowego równej 100%. Alkohol β -fenyloetylowy wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej na drodze dwukrotnej destylacji frakcyjnej w szklanej kolumnie, wypełnionej spiralami Fenskego, zaopatrzonej w głowicę kranikową, całkowicie skraplającą. Czysty produkt zbiera się w postaci frakcji wrzącej w temperaturze 371-373 K pod ciśnieniem 16,0 hPa.

P r z y k ł a d II. Reakcję prowadzi się w sposób opisany w przykładzie I, przy czym stosowany w procesie tlenek magnezu jest prażony w temperaturze 1023 K w atmosferze powietrza, zamiast w strumieniu suchego i odtlenionego azotu, natomiast stosunek molowy etanolu do tlenku styrenu wynosi 3:1 zamiast 2:1. Po reakcji otrzymuje się mieszaninę produktów o składzie molowym: alkohol β -fenyloetylowy - 24,1%, tlenek styrenu - 0,9%, etanol - 50,9%, aldehyd octowy - 24,1%. Konwersja tlenku styrenu wynosi 96,4% przy selektywności w kierunku alkoholu β -fenyloetylowego równej 100%. Wydzielanie alkoholu β -fenyloetylowego z mieszaniny poreakcyjnej prowadzi się tak, jak opisano w przykładzie I.

P r z y k ł a d III. Reakcję prowadzi się sposobem opisanym w przykładzie I, przy czym w roztworze podawanym do reaktora stosunek molowy etanolu do tlenku styrenu wynosi 6:1, zamiast 2:1. Po reakcji otrzymuje się mieszaninę produktów o składzie: alkohol β -fenyloetylowy - 13,5%, tlenek styrenu - 0,8%, alkohol etylowy - 72,5%, aldehyd octowy - 13,5%. Konwersja tlenku styrenu wynosi 94,4% przy selektywności w kierunku alkoholu β -fenyloetylowego równej 100%. Wydzielanie alkoholu β -fenyloetylowego z mieszaniny poreakcyjnej prowadzi się tak, jak w przykładzie I.

P r z y k ł a d IV. Reakcję prowadzi się w sposób opisany w przykładzie III, przy czym stosowany w procesie tlenek magnezu jest prażony wstępnie w strumieniu suchego i odtlenionego azotu w temperaturze 823 K, zamiast w temperaturze 1023 K. Po reakcji otrzymuje się mieszaninę produktów o składzie: alkohol β -fenyloetylowy - 7,9%, tlenek styrenu 0,7%, styren - 3,5%, toluen - 1,5%, alkohol etylowy - 68,9%, woda - 4,9%, aldehyd octowy - 12,9%. Konwersja tlenku styrenu wynosi 94,8% przy selektywności w kierunku alkoholu β -fenyloetylowego równej 61,2%. Wydzielanie alkoholu β -fenyloetylowego z mieszaniny poreakcyjnej prowadzi się tak, jak w przykładzie I.

P r z y k ł a d V. Reakcję prowadzi się w sposób opisany w przykładzie I, przy czym jako donor wodoru zamiast etanolu stosuje się metanol. Stosunek molowy etanolu do tlenku styrenu w roztworze podawanym do reaktora wynosi 6:1. Po reakcji otrzymuje się mieszaninę produktów o składzie: alkohol β -fenyloetylowy - 3,6%, tlenek styrenu - 7,3%, styren - 2,5%, metanol - 72,9%, woda - 2,2%, tlenek węgla - 5,9%, wodór - 5,9%. Konwersja tlenku styrenu wynosi 44,3%

przy selektywności w kierunku alkoholu β -fenyloetylowego równej 62,0%. Wydzielanie alkoholu β -fenyloetylowego z mieszaniny poreakcyjnej prowadzi się tak, jak w przykładzie I.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania alkoholu β -fenyloetylowego przez uwodornienie tlenku styrenu, z n a m i e n n y t y m, że mieszaninę tlenku styrenu i alkoholu alifatycznego, zawierającego 1-4 atomów węgla, w stosunku molowym 1:6 do 1:1 przepuszcza się w układzie przepływowym, w temperaturze 623 - 673 K, przez złożę tlenku magnezu, prażonego w temperaturze 823 - 1023 K w strumieniu suchego i odtlenionego azotu lub w atmosferze powietrza.