



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248868

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 22 07 85
/21/ PV 5392-85

(51) Int. Cl.⁴

C 07 D 249/18

(40) Zveřejněno 17 07 86

(45) Vydáno 15 01 88

(75)

Autor vynálezu

HRADIL JIŘÍ ing., SMRČKOVÁ ZDENKA ing., BOHUMÍN, VAŠTYL JAROSLAV, OSTRAVA

(54) Způsob přípravy benztriazolů

Řešení se týká způsobu přípravy benztriazolů, které se používají jako prostředky na ochranu proti korozi. Podle vynálezu se benztriazoly připravují reakcí N-hydroxybenztriazolů z molekulárním vodíkem v přítomnosti hydrogenačních katalyzátorů tak, že N-hydroxybenztriazol se rozpustí na roztok o stanovené koncentraci v inertním rozpouštědle. Redukce se pak provádí za přítomnosti daného množství katalyzátoru a při stanovené teplotě vodíkem, který se po určitou dobu zavádí do reakční nádoby. Přetlak vodíku se sleduje a po ukončení reakce se katalyzátor oddělí a případně oddestiluje rozpouštědlo.

Vynález se týká způsobu přípravy benztriazolů katalytickou hydrogenací N-hydroxybenztriazolů.

Příprava benztriazolů se podle známých metod provádí redukcí N-hydroxybenztriazolů katalytickou hydrogenací. Popsané metody spočívají v hydrogenaci N-hydroxybenztriazolu v uzavřeném tlakovém reaktoru, ve kterém dochází ke styku molekulárního vodíku s reakční suspenzí obsahující roztok N-hydroxybenztriazolu a hydrogenačního katalyzátoru třepáním reaktoru nebo výkonným mícháním.

Při teplotách v rozmezí 20 až 200 °C a tlaku 0,5 až 25 MPa a ve zředěných roztocích 2 až 3 % při použití Pt, Pd nebo Ni katalyzátoru na nosičích dochází po 24 až 36 hodinách k zreagování předloženého N-hydroxybenztriazolu. Přebytek vodíku při reakci je cca 9 násobný.

Nevýhodou uvedených metod je práce v tlakových zařízeních, nutnost značných objemů reaktoru a zpracování velkých objemů reakčních směsí při filtraci a odpařování v důsledku malých koncentrací výchozích roztoků.

Výše uvedené nedostatky podstatně snižuje způsob výroby benztriazolu podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že N-hydroxybenztriazol nebo jeho substituované deriváty se rozpustí na 5 až 40% roztok v rozpouštědle, které je inertní za podmínek reakce k molekulárnímu vodíku, například v etanolu, metanolu, isopropanolu, vodě, případně v jejich směsích, a redukce se provádí za přítomnosti 1 až 15 hmotnostních % hydrogenačního katalyzátoru, například Raneyova niklu, palladia na křemelině, mědi na kysličníku hlinitém nebo jejich směsí vztaženo na množství N-hydroxybenztriazolu nebo jeho derivátů při teplotě 20 až 75 °C vodíkem, který se uvádí do spodní části reakční nádoby po dobu 4 až 20 hodin, přičemž přetlak vodíku v reakční nádobě je 0,0001 až 0,005 MPa a po ukončení reakce se katalyzátor oddělí a případně se oddestiluje rozpouštědlo.

Je výhodné postupovat tak, že redukce se provádí v koloně o poměrech průměru k výšce 1:5 až 1:100, přičemž přetlak v koloně je dán tlakem potřebným pro vodíkový plynojem, ve kterém je nezreagovaný vodík zachycován a ze kterého je zpětně vháněn do spodní části kolony. Přetlak v koloně v rozmezí 0,0001 až 0,005 MPa je dán tlakem vodíkového plynojemu, ve kterém se nezreagovaný vodík odcházející z reakce zachycuje a je opětně vháněn kompresorem nebo dmychadlem do kolony. Doba reakce se pohybuje v rozmezí 4 až 20 hodin, což je ovlivňováno koncentrací benztriazolů a katalyzátorem. Pro reakci se používají Pt, Pd, Cu, Co, Ni hydrog. katalyzátory nebo Cu, Ni event. Fe kat. typu Raneyových katalyzátorů. Směs po reakci je vypuštěna z kolony, filtrována a používána buď přímo nebo je rozpouštědlo vakuově odpařeno a získá se produkt s obsahem 80 až 96 % benztriazolu.

Postupem podle vynálezu se dosáhne zkrácení reakční doby, zlepšení využití reakčního objemu, získání koncentrovanějších produktů použitelných přímo pro přípravu dalších výrobků a snížení náročnosti na zařízení. Benztriazoly se používají jako prostředky na ochranu proti korozi.

Příklady provedení

P ř í k l a d 1

15 hmotnostních dílů N-hydroxybenztriazolu bylo rozpuštěno v 250 hmot. dílech etanolu a k roztoku byly přidány 2 díly Raneyova niklového katalyzátoru. Směs byla probublávána vodíkem v náplňové koloně 6 hodin při teplotě 60 °C. Během reakce bylo spotřebováno 104 % teoret. množství vodíku. Roztok byl po zchlazení zfiltrován, aby se odstranil katalyzátor a tento roztok byl použit pro přípravu antikorozního prostředku.

P ř í k l a d 2

15 hmotnostních dílů N-hydroxybenztriazolu bylo rozpuštěno v 250 hmotnostních dílech etanolu a k roztoku byly přidány 2 díly Raneyova niklového katalyzátoru. Směs byla probublávána vodíkem v náplňové koloně 6 hodin při teplotě 70 °C. V průběhu reakce bylo spotřebováno 108 % teoret. vodíku. Roztok byl ochlazen, odfiltrován a etanol odstraněn destilací na rotačním odpařováku. Získaný světle hnědý olej, který po ochlazení přešel na krémovou pevnou látkou obsahoval 91,55 % benztriazolu.

P ř í k l a d 3

72 dílů hmotnostních N-hydroxybenztriazolu bylo se 6 hmotnostními díly Raneyova niklového katalyzátoru rozmícháno v 600 dílech etanolu. Směs byla nadávkována do náplňové kolony a 20 hodin probublávána vodíkem při 60 °C. Spotřeba vodíku činila 107 % teorie. Roztok byl ochlazen, přefiltrován a etanol oddestilován na rotačním odpařováku. Pevný surový produkt obsahoval 91 % benztriazolu.

P ř í k l a d 4

10 hmotnostních dílů aktivovaného palladiového katalyzátoru a 80 dílů N-hydroxybenztriazolu se rozmíchá v 500 hmot. dílech etanolu a vnese se do kolony. Po vyhřátí na 70 °C se po dobu 10 hodin probublává vodíkem, který je uváděn ke dnu kolony. Nespotřebovaný vodík je zachytáván v plynojem. Po ukončení reakce byla stanovena spotřeba vodíku na 110 % teorie. Roztok po ochlazení a filtraci byl vakuově zahuštěn. Byl získán světleběžový produkt s obsahem 85 % benztriazolu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy benztriazolů reakcí N-hydroxybenztriazolů s molekulárním vodíkem v přítomnosti hydrogenačních katalyzátorů vyznačený tím, že N-hydroxybenztriazol nebo jeho substituované deriváty se rozpustí na 5 až 40% roztok v rozpouštědle, které je inertní za podmínek reakce k molekulárnímu vodíku, například v etanolu, metanolu, izopropanolu, vodě, případně jejich směsích, a redukce se provádí za přítomnosti 1 až 15 hmot. % hydrogenačního katalyzátoru, například Raneyova niklu, palladia na křemelině, mědi na křemelině, mědi na kysličníku hlinitém nebo jejich směsi vztaženo na množství N-hydroxybenztriazolu nebo jeho derivátů při teplotě 20 až 75 °C vodíkem, který se uvádí do spodní části reakční nádoby po dobu 4 až 20 hodin, přičemž přetlak vodíku v reakční nádobě je 0,000 1 až 0,005 MPa a po ukončení reakce se katalyzátor oddělí a případně se oddestiluje rozpouštědlo.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že redukce se provádí v koloně o poměrech průměru k výšce 1:5 až 1:100, přičemž přetlak v koloně je dán tlakem potřebným pro vodíkový plynojem, ve kterém je nezreagovaný vodík zachycován a ze kterého je zpětně vháněn do spodní části kolony.