



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

254209
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 49/17

(22) Prihlášené 13 01 86
(21) (PV 271-86.H)

(40) Zverejnené 14 05 87

(45) Vydané 15 11 88

[75]
Autor vynálezu

FRIMM RICHARD doc. ing. CSc., GATTNAR ONDREJ ing. CSc.,
BRATISLAVA, ŠIŠKA VLADIMÍR ing., PIEŠTANY, POITZ BERNARD ing.,
ŠKODA ALOJZ ing., ŠAUŠA IGOR RNDr., HLOHOVEC (ČSSR),
SAMOCHVALOV GLEB IVANOVICH, MOSKVA, TIŠČENKO IVAN
GRIGORIJEVIČ, MINSK, ČERNÝŠ GENADIJ PETROVIČ, BELGOROD,
BUBEĽ OLEG NIKOLAJEVIČ, STASEVIČ GENADIJ ZACHAROVICH, MINSK,
BORISOVOVÁ GALINA VLADIMIROVNA, BELGOROD (SSSR)

(54) Spôsob výroby 1-butanol-3-ónu

1

2

Riešenie sa týka výroby 1-butanol-3-ónu aldolovou kondenzáciou acetónu s formaldehydom katalyzovanú stopami bázy pri tepnej fáze. Postup prípravy a zloženie zmesi lote reakčnej zmesi 40 až 130 °C v kvapalpred reakciou zaisťuje výhodný priebeh reakcie a minimálny vznik vedľajších produktov, čo zjednodušuje izolačný proces produktu.

Vynález sa týka postupu výroby 1-butanol-3-ónu z formaldehydu a acetónu bázičky katalyzovanou aldolovou kondenzáciou. 1-Butanol-3-ón je dôležitá surovina pri priemyselnej syntéze 1-butén-3-ónu, pri výrobe retinylacetátu, tiež pri ďalších organických syntézach.

Je známe, že v podmienkach aldolovej kondenzácie acetónu s formaldehydom, katalyzovanej bázami, prednostne vzniká 1-butanol-3-ón z množstva ďalších možných produktov reakcie acetónu s formaldehydom.

Nemeckí autori (patentný spis NSR číslo 1 277 235) poukazujú na ťažkosti spojené s dosiahnutím vysokej selektivity procesu.

V patentnom spise uvádzajú podmienky uskutočnenia procesu syntézy acetónu s formaldehydom, bez a v prítomnosti bázičky katalyzátora, s výťažkom 1-butanom-3-ónu 80 % voči použitému formaldehydu, ktorý zreaguje úplne, pričom v prípade použitia katalyzátora je potrebná reakčná doba 0,5 až 20 min., bez katalyzátora 20 až 180 min. Tieto výsledky však dosiahnu pri uskutočnení procesu syntézy pri teplote reakčnej zmesi 140 až 210 °C, pri tlaku v reaktore 10,0 až 30,0 MPa, bez prítomnosti plynnej fázy v reaktore.

Nevýhodou uvedeného postupu sú náročné podmienky uskutočnenia procesu, vysoká reakčná teplota a vysoký pracovný tlak v reaktore, čo zvyšuje nebezpečenie vzniku výbuchu a požiaru v priebehu procesu.

Japonskí autori (japonský patent číslo 77 128 311) uvádzajú podmienky uskutočnenia postupu aldolovej kondenzácie vodného roztoku formaldehydu s acetónom, ktorý je v prebytku, v prítomnosti bázičky katalyzátora.

Nevýhodou tohto postupu je široký rozptyl výťažku produktu od 60 do 80 %, nízka výťažnosť syntézy a vysoká prácnosť pri uskutočnení procesu a pri oddelení katalyzátora z reakčnej zmesi v priebehu izolácie produktu.

Nevýhody doterajších postupov sa odstraňujú postupom podľa vynálezu. Postup spočíva v aldolovej kondenzácii acetónu s formaldehydom v kvapalnej fáze. Reakcia sa uskutočňuje pri teplote reakčnej zmesi 40 až 130 °C, pri tlaku 0,1 až 4,0 MPa.

Výhody postupu podľa vynálezu vyplývajú z nového, vysoko efektívneho spôsobu prípravy a zloženia zmesi pred reakciou, ktorý zaisťuje vysokú stabilitu a reprodukovateľnosť procesu s vysokým a stabilným výťažkom produktu.

Pri postupe podľa vynálezu sa zmieša acetón s vodným roztokom formaldehydu a vodou pri teplote zmesi do 30 °C, pričom molárny pomer zúčastnených zložiek formaldehyd : acetónu je 1 : 10 až 30. Obsah vody predstavuje minimálne 8 hmotových % v zmesi.

Ako bázičky katalyzátor sa použije vodný roztok alkalického hydroxidu ako hydroxid

sodný, alebo draselný, tiež je možné použiť ďalšie anorganické alebo organické bázy, tiež zmesi týchto báz, ktoré sú schopné vo vodno-acetónovom roztoku upraviť aktivitu vodíkových jónov v uvedenom rozsahu hodnot pH.

Postup prípravy zmesi i samotnej reakcie je výhodné riešiť ako kontinuálny proces. Reakcia sa uskutoční výhodne v reaktore s piestovým tokom s izotermickým, alebo s programovaným teplotným režimom pozdĺž reaktora, s priestorovým časom 0,5 až 50 minút pri teplote reakčnej zmesi 40 až 130 stupňov Celzia, pričom tlak v reaktore je 0,4 až 4,0 MPa.

Po prechode reaktorom sa reakčná zmes ochladí na teplotu 25 až 30 °C, bázičky katalyzátor sa neutralizuje na katexe v H⁺ cykle, pričom sa pH v reakčnej zmesi upraví na hodnotu 7,0 a produkt sa izoluje známym postupom frakčnou rektifikáciou.

Acetón a voda oddelená z reakčnej zmesi sa recirkulujú. Týmto postupom sa získa 1-butanol-3-ón vo výťažku 70 až 85 %, v prepočte na použitý formaldehyd, pričom reakciou vzniká minimálne množstvo vedľajších produktov. Z nich bol v reakčnej zmesi stanovený hlavne 2-hydroxymetyl-1-butén-3-ón v obsahu 7 až 15 hmot. % z obsahu produktu.

Diacetónalkohol je obsiahnutý v množstve maximálne 2 hmotnostné % z obsahu produktu.

Výhodou uvedeného postupu je vysoká stabilita a reprodukovateľnosť procesu, zaistená novou jednoduchou a efektívnou prípravou zmesi východných surovín k reakcii, vysoká selektivita a výťažnosť procesu pri vysokom stupni zhodnotenia surovín a nízky podiel odpadných látok.

Jednoduchá koncepcia navrhovaného procesu umožňuje maximálne využiť základné prvky regulácie a automatizácie, čo vytvára predpoklady vysokej produktivity v prevádzke.

Uskutočnenie postupu podľa vynálezu a dosiahnuté výsledky ilustrujú príklady konkrétneho prevedenia, v žiadnom prípade ho však neobmedzujú.

Príklad 1

Ku 168 g 36 %-nému vodnému roztoku formaldehydu (2 móly) sa pridá 500 ml vody a 3643 ml acetónu (50 mólov) pri teplote zmesi 22 °C. K roztoku sa pridá 0,25 N vodný roztok NaOH, pričom aktivita vodíkových jónov zmesi sa upraví na hodnotu pH: 12,6. Aktivita vodíkových jónov sa sleduje pomocou kombinovanej elektródy na prístroji RADELKIS typ OP 208/1 (MLR). Takto upravená zmes sa dávkovacím piestovým čerpadlom čerpá do trúbkového reaktora, objemu 0,6 l, s priestorovým časom 24 minút pri tlaku 1,0 až 1,1 MPa. Reakčná

zmes v reaktore sa udrzuje na teplote 70 °C vyhrievacím okruhom.

Reakčná zmes sa po výstupe z reaktora ochladí na teplotu 22 °C a neutralizuje do neutrálnej reakcie na slabokyslom katexe.

Zo zmesi sa atmosférickou rektifikáciou pri zníženom tlaku 6,6 až 7,0 kPa frakcionu-oddolí acetón. Zo zbytku sa rektifikáciou je 1-butanol-3-ón. Získa sa 148 g 1-butanol-3-ónu s obsahom 87,1 hmot. %, stanoveným plynovou chromatografiou. Obsah diacetónalkoholu je 1,22 hmot. %.

Výťažok 1-butanol-3-ónu je 73,2 % voči použitému formaldehydu.

Príklad 2

Ku 168 g 36 %-nému vodnému roztoku formaldehydu (2 móly) sa pridá 500 ml vody regenerovanej z predchádzajúceho postupu a 3 643 ml acetónu regenerovaného z predchádzajúceho postupu pri teplote 22 °C.

Aktivita vodíkových jónov zmesi sa upraví prídavkom 0,25 N vodného roztoku NaOH na hodnotu pH : 12,6.

Ďalším postupom ako v príklade 1 sa získa 157 g 1-butanol-3-ónu s obsahom 87,5 hmot. %, s obsahom diacetónalkoholu 1,21 hmot. %.

Výťažok 1-butanol-3-ónu predstavuje 78,0 percent voči použitému formaldehydu.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby 1-butanol-3-ónu z formaldehydu a acetónu bázicky katalyzovanou aldolovou kondenzáciou vyznačený tým, že k reakcii sa zmieša acetón s vodným roztokom formaldehydu a vodou, pričom molárny pomer zúčastnených zložiek formaldehyd : acetón je 1 : 10 až 30, koncentrácia vody

zmesi je v rozsahu 8 až 20 hmot. %, k zmesi sa pridá vodný roztok bázického katalyzátora, pričom aktivita vodíkových jónov sa upraví na hodnotu pH : 11,0 až 13,0, reakcia sa uskutoční v kvapalnej fáze pri teplote reakčnej zmesi 40 až 130 °C, s dobou reakcie 0,5 až 50 min.