



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 287 035 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

4(51) C 07 D 251/10

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 D / 331 840 7	(22)	17.08.85	(44)	14.02 91
(71)	siehe (73)				
(72)	Tille, Anton, Dr. Dipl.-Chem.; Voigt, Dietrich, Dr. Dipl.-Chem.; Baumann, Wolfgang; Beckhaus, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Heynisch, Eberhard, Dipl.-Ing.; Schröder, Lothar, Dr. Dipl.-Chem.; Knebel, Herbert, Dr. Dipl.-Chem., DE				
(73)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, O - 4220 Leuna 3, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin				

(55) Waschmittelzusatzstoff; 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin; Essigsäureanhydrid; Schwefelsäure; 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin; Acetylierung; Suspension; adiabate Reaktion; Reaktionsbedingung; Reaktionsgeschwindigkeit; Raum-Zeit-Ausbeute; Verdünnungsmittel

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin. 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin wird durch Acetylierung von 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin in einer turbulent gemischten Suspension mit Essigsäureanhydrid hergestellt, indem die Reaktion zwischen 288 und 313 K durch Zugabe von Schwefelsäure gestartet, adiabatisch bis zum Reaktionsende geführt und erst danach eine Verdünnung des Acetylierungsgemisches mit Essigsäure oder essigsäurehaltigen prozeß geeigneten Produkten vorgenommen wird. In einer besonderen Ausführungsform wird ein Temperaturmaximum zwischen 363 und 378 K durch die Wahl einer entsprechenden Starttemperatur zwischen 288 und 313 K eingestellt. Das Endprodukt kann zur Erhöhung der Bleichwirkung von peroxidischen Zusätzen enthaltenden Waschmitteln eingesetzt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin durch Umsetzung von 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin in einer turbulent gemischten Suspension mit einem geringen Überschuß an Essigsäureanhydrid in Gegenwart von 0,03 bis 0,07 mol/mol Schwefelsäure, bezogen auf 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Temperaturen zwischen 288 und 313 K durch Zugabe von Schwefelsäure gestartet, adiabatisch weitergeführt und das Acetylierungsgemisch nach Erreichen des Temperaturmaximums auf 110 bis 150 % seiner Masse mit Essigsäure und/oder essigsäurehaltigen prozeßeignen Produkten verdünnt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1., dadurch gekennzeichnet, daß im Acetylierungsgemisch ein Temperaturmaximum zwischen 363 und 378 K durch eine Starttemperatur zwischen 288 und 313 K eingestellt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (nachfolgend als DADHT bezeichnet) durch Acetylierung von 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (nachfolgend als DHT bezeichnet). DADHT reagiert mit Peroxiden unter Bildung von Peressigsäure und kann deshalb zur Erhöhung der Bleichwirkung von Waschmitteln eingesetzt werden, die peroxidische Zusätze enthalten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die N-Acetylierung von Säureamiden wird im allgemeinen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Gegenwart saurer oder basischer Katalysatoren durchgeführt. So ist bekannt, DHT mit einem 15fachen Überschuß an Essigsäureanhydrid bei Siedetemperatur des Reaktionsgemisches zu acetylieren (Coll. Czech. Chem. Commun. 27 [1962], 1562–1567). Trotz erheblicher Reaktionszeit werden nur unvollständig acetylierte Produkte erhalten, die eine zusätzliche Reinigung erfordern. Es ist auch bekannt, die durch Schwefelsäure katalysierte Acetylierung von DHT mit einem geringen Überschuß an Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Essigsäure (DD-PS 241 414) und gegebenenfalls zusätzlich von nichtionogenen Tensiden (DD-PS 241 415) vorzunehmen. Durch die Zugabe von Essigsäure und gegebenenfalls nichtionogenen Tensiden wird zwar eine Verbesserung der Rührfähigkeit der Suspension und damit eine Erhöhung der DADHT-Ausbeute erreicht, zur Erzielung ausreichender Reaktionsgeschwindigkeiten ist es aber erforderlich, den Katalysator Schwefelsäure in einer Menge von ca. 0,096 kg/kg bezogen auf reines DHT (ca. 0,11 mol/mol, berechnet für 96%ige Schwefelsäure) einzusetzen. Daraus resultiert aber wiederum, daß die Katalysatorsäure von der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches neutralisiert oder durch Behandeln mit Wasser entfernt werden muß und demzufolge im Prozeß nicht mehr genutzt werden kann. Deshalb ist es schließlich auch bekannt, Sulfoessigsäure als Katalysator zu verwenden, da sie während der Acetylierung ohnehin aus Schwefelsäure entsteht. Sie kann aus Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid vorgebildet werden (DD-PS 229 696). Nach diesem Verfahren werden aber nur dunkel gefärbte Lösungen von Sulfoessigsäure erhalten, deren Einsatz in der Acetylierung von DHT demzufolge auch zu dunkel gefärbtem, einer Nachreinigung zu unterziehendem DADHT führt. Deshalb ist es vorteilhafter, die Sulfoessigsäure im Acetylierungsgemisch selbst zu erzeugen (DD-PS 253 423). Die bei der Abtrennung des DADHT anfallende sulfoessigsäurehaltige Mutterlauge kann zur Erhöhung der Katalysatorkonzentration in die Reaktionsstufe zurückgeführt werden. Da aber Sulfoessigsäure im Vergleich zur Schwefelsäure katalytisch wesentlich weniger wirksam ist, müssen selbst bei Sulfoessigsäurekonzentrationen von 0,08 bis 0,12 mol/mol, bezogen auf DHT, zusätzlich bis zu 3 l 96%iger Schwefelsäure je 110 kg 99- bis 92%iges DHT, entsprechend 0,063 mol/mol (berechnet mit $d_{H_2SO_4} = 1,84 \text{ g/cm}^3$ für durchschnittlich 90%iges DHT und bezogen auf reines DHT) zugegeben, Reaktionstemperaturen bis 388 K und Reaktionszeiten bis zu 6 Stunden eingehalten werden. Durch die langen Reaktionszeiten bei hohen Temperaturen und hohen Säurekonzentrationen wird aber die Bildung gefärbter Nebenprodukte begünstigt, die direkt oder im Ergebnis der Kreislaufführung der Mutterlauge in das DADHT gelangen und dessen Qualität mindern. In den genannten Verfahren ist der Einsatz von Essigsäure als Verdünnungsmittel besonders nachteilig, da Essigsäure als Reaktionsprodukt der Gleichgewichtsreaktion entsteht und demzufolge jede Erhöhung ihrer Konzentration im Acetylierungsgemisch der Umsetzung von DHT zu DADHT entgegenwirkt. Die Anwesenheit eines Verdünnungsmittels ist nach diesen Verfahren aber notwendig, um sowohl eine ausreichende Rührfähigkeit als auch eine Begrenzung des als Folge der hohen Exothermie der Reaktion (ca. 75 kJ/mol) auftretenden adiabaten Temperatursprungs zu sichern. Daraus resultiert aber wiederum, daß die vorgesehene Endtemperatur zumindest durch Nachheizen des Acetylierungsgemisches (DD-PS 241 414) oder durch ein kompliziertes Regime der Zugabe von Essigsäure oder Mutterlauge (DD-PS 253 423) eingestellt werden muß.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Acetylierung von DHT mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von H_2SO_4 mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit, hoher Raum-Zeit-Ausbeute und niedrigem Energieaufwand durchzuführen und DADHT in einer Qualität zu erzeugen, die einen Einsatz als Waschmittelzusatzstoff ohne Anwendung besonderer Reinigungsoperationen zuläßt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Somit bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von reinem DADHT in hohen Ausbeuten zu entwickeln, das einen Ausnutzungsgrad des Reaktionsraumes bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen unter den Bedingungen eines einfachen Temperaturregimes sichert.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von DADHT durch Umsetzung von DHT in einer turbulent gemischten Suspension mit einem geringen Überschuß an Essigsäureanhydrid in Gegenwart von 0,03 bis 0,07 mol/mol Schwefelsäure, bezogen auf DHT, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Reaktion bei Temperaturen zwischen 288 und 313 K durch Zugabe von Schwefelsäure gestartet, adiabatisch weitergeführt und das Acetylierungsgemisch nach Erreichen des Temperaturmaximums auf 110 bis 150% seiner Masse mit Essigsäure und/oder essigsäurehaltigen prozeßeignen Produkten verdünnt wird.

Das Verfahren kann in Rührgefäßen bekannter Bauart mit Einrichtungen zur Kühlung und Beheizung realisiert werden, wenn eine turbulente Durchmischung gesichert ist. Während der Acetylierung bleibt das Gemisch rührfähig. Das ist insofern überraschend, da bekannt ist (DD-PS 241 414 und DD-PS 241 415), daß die Acetylierung von DHT mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure und in Abwesenheit eines Verdünnungsmittels bereits bei Starttemperaturen von 40°C zu viskos-pastösen Reaktionsgemischen führt und demzufolge DADHT-Ausbeuten von lediglich 65% erreicht werden.

Im allgemeinen kann die Reaktion bei Raumtemperatur gestartet werden. Sie ist in Abhängigkeit von den Wärmeverlusten des Reaktionssystems nach einem adiabaten Temperatursprung von 60 bis 85 K beendet. Ein Aufheizen des Einsatzgemisches ist nur dann erforderlich, wenn durch extreme Wärmeverluste des Reaktionssystems für eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zweckmäßige Temperaturen nicht erreicht werden. Nach einer besonderen Ausgestaltungsvariante des Verfahrens ist es dann vorteilhaft, daß im Acetylierungsgemisch ein Temperaturmaximum zwischen 363 und 378 K durch eine entsprechende Starttemperatur zwischen 288 und 313 K eingestellt wird.

An die Qualität des einzusetzenden DHT werden keine besonderen Forderungen gestellt. Verunreinigungen wie Harnstoff, Biuret, Methylen-diharnstoff und Cyanursäure, die in technischen Produkten stets enthalten sind, stören die Acetylierung zumindest bis zu einem Gehalt von 0,15 kg/kg nicht. Da Cyanursäure nach jedem bekannten Verfahren zwangsläufig zu einem erheblichen Anteil in das Zielprodukt gelangt, sollte ihr Gehalt im DHT 0,10 kg/kg nicht überschreiten, damit ein DADHT mit weniger als 0,05 kg/kg Cyanursäure erhalten werden kann. Außerdem ist es vorteilhaft, wenn das DHT weitgehend frei von säureverbrauchenden Verunreinigungen ist; zumindest sollte aber ein Säureverbrauch von 1 g Schwefelsäure pro 100 g DHT nicht überschritten werden. Für die Acetylierung des DHT genügt ein 5%iger Überschuß an Essigsäureanhydrid (2,1 mol Essigsäureanhydrid je mol DHT). Bei der Festlegung der Einsatzmenge an Essigsäureanhydrid ist aber der Gehalt an ebenfalls acetylierbaren Verunreinigungen im DHT zu berücksichtigen.

In Abhängigkeit von der Qualität des eingesetzten DHT sind Schwefelsäuremengen von 0,03 bis 0,07 mol/mol bezogen auf DHT, ausreichend, um selbst bei einer Starttemperatur von 288 K die Acetylierung in maximal 75 min zu beenden.

Als Verdünnungsmittel wird am einfachsten Essigsäure eingesetzt. Dabei verbleibt aber ein der Löslichkeit entsprechender Anteil DADHT in Lösung. Vorteilhafter ist es deshalb, bei der Abtrennung des DADHT anfallende Mutterlauge und/oder Waschfiltrate zu verwenden, da diese Produkte bereits mit DADHT gesättigt sind und demzufolge vergleichsweise höhere Ausbeuten an DADHT erreicht werden können. Selbstverständlich ist es auch möglich, die genannten Verdünnungsmittel in beliebigem Verhältnis nacheinander oder als Gemisch zuzugeben. Durch die Zugabe des Verdünnungsmittels wird die Temperatur des Acetylierungsgemisches um 10 bis 25 K gesenkt.

Das nach der Zugabe des Verdünnungsmittels resultierende Reaktionsgemisch kann nach beliebigen Verfahren aufgearbeitet werden. Am einfachsten wird zunächst auf Temperaturen zwischen 293 und 313 K abgekühlt. Dabei bleibt die Suspension selbst bei Zugabe von nur 0,10 kg Verdünnungsmittel je kg des Acetylierungsgemisches zumindest bis zu einer Temperatur von 293 K rührfähig. Beim Vorliegen spezieller Transportprobleme kann die Menge an Verdünnungsmittel natürlich erhöht werden. Doch ist es weder notwendig, noch wegen der zu empfehlenden Aufarbeitung der Mutterlauge und Waschfiltrate zweckmäßig, die Menge des Verdünnungsmittels auf mehr als 0,50 kg je kg des Acetylierungsgemisches zu steigern. Aus der abgekühlten Suspension wird das auskristallisierte DADHT z. B. durch Filtration oder Zentrifugation abgetrennt, mit Essigsäure gewaschen und getrocknet. Bei geringeren Forderungen an die Reinheit des DADHT kann auf das Waschen mit Essigsäure verzichtet werden. Die Mutterlauge und die Waschfiltrate werden erfindungsgemäß als Verdünnungsmittel eingesetzt. Aus überschüssigen Mengen an Mutterlauge und Waschfiltraten werden nach bekannten Verfahren Essigsäure und Essigsäureanhydrid abgetrennt. Aus den Sumpfprodukten können weitere Mengen an DADHT gewonnen werden. Es ist aber auch möglich, nach bekannten Verfahren die im Reaktionsgemisch enthaltene Katalysatorsäure zu neutralisieren, die Essigsäure vollständig oder teilweise abzudestillieren, den Rückstand in Wasser aufzunehmen und durch geeignete Maßnahmen das DADHT aus der wäßrigen Suspension zu gewinnen. Ebenso ist es möglich, durch Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch eine Suspension mit einem Feststoffanteil von 0,20 bis 0,35 kg/kg herzustellen und das nach Fest-Flüssig-Trennung erhaltene DADHT zu trocknen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 bis 5

Die Acetylierung wurde in einem Dewar-Gefäß mit einem inneren Durchmesser von 80 mm durchgeführt. Das Dewar-Gefäß wurde mit einem Deckel verschlossen, der als Halterung für verschiedene Zusatzeinrichtungen diente, die in das Gefäß hineinragten (Rührer, Katalysatordosierer, Heizstab, Kühlfinger, Thermoelement) bzw. aufgesetzt waren (Tropftrichter). Das Dewar-Gefäß wurde mit DHT und Essigsäureanhydrid, der Katalysatordosierer mit Schwefelsäure beschickt. Durch Betrieb des Heizstabes und/oder des Kühlfingers wurden bei turbulentem Durchmischen DHT und Essigsäureanhydrid und die im Katalysatordosierer befindliche Schwefelsäure auf die vorgesehene Starttemperatur gebracht. Danach wurden Heizstab und/oder Kühlfinger außer Betrieb gesetzt und die Reaktion durch Zerschlagen des Bodens des Katalysatordosierers mittels eines darin installierten Hilfsrührers gestartet. Nach Erreichen der Maximaltemperatur wurde aus dem Tropftrichter das Verdünnungsmittel zugegeben und das Reaktionsgemisch durch Inbetriebnahme des Kühlfingers auf die vorgesehene Temperatur für die Fest-Flüssig-Trennung abgekühlt. Das kristalline DADHT wurde mittels R4-Fritte und

vermindertem Druck von der Mutterlauge abgetrennt, zweimal mit je 100 ml Essigsäure und jeweils entsprechender Abtrennung der Waschfiltrate gewaschen und bei maximal 390 K getrocknet. Mutterlauge und Waschfiltrate wurden als Verdünnungsmittel eingesetzt.

Versuchsparameter, Reaktionsdaten und Angaben zum Reaktionsprodukt sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Beispiel 6

Die Acetylierung wurde in einem zylinderförmigen Reaktionsgefäß mit einem inneren Durchmesser von 80 mm durchgeführt, das gegen Wärmeverluste isoliert war. Deckel, Zusatzeinrichtungen und Arbeitsweise entsprachen Beispiel 1 bis 5.

Versuchsparameter, Reaktionsdaten und Angaben zum Reaktionsprodukt sind in Tab. 1 enthalten.

Beispiel 7 und 8

Die Acetylierung wurde in einem ummantelten und isolierten, emaillierten Rührwerk mit einem Nenninhalt von 630 l durchgeführt, das mit Impeller-Rührer und Stromstörer sowie Einrichtungen zur Produktzuführung und -abführung und zur Temperaturmessung ausgerüstet war.

In dem Rührwerk wurden DHT und Essigsäureanhydrid bei turbulentem Durchmischen durch Beschicken des Mantelraumes mit Warmwasser auf die vorgesehene Starttemperatur gebracht und die Acetylierung nach Außerbetriebnahme der Manteltemperierung durch Zugabe von Schwefelsäure eingeleitet. Nach Erreichen der Maximaltemperatur wurde das Verdünnungsmittel zugegeben und das Reaktionsgemisch durch Beschicken des Mantelraumes mit Kühlwasser auf die vorgesehene Temperatur für die Fest-Flüssig-Trennung abgekühlt. Das kristalline DADHT wurde mittels Zentrifuge von der Mutterlauge abgetrennt, zweimal mit je 50 l Essigsäure und jeweils entsprechender Abtrennung der Waschfiltrate gewaschen und in einem Vakuumschaufeltrockner getrocknet. Die Mutterlauge wurde als Verdünnungsmittel eingesetzt. Versuchsparameter, Reaktionsdaten und Angaben zum Reaktionsprodukt sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 1

Ausführungsbeispiel		1	2	3	4	5	6
Einsatzprodukte							
DHT							
Menge	g	135,0	135,0	135,0	135,0	135,0	135,0
Gehalt	kg/kg	0,900	0,900	0,900	0,880	0,995	0,880
Essigsäureanhydrid							
Menge	g	259,0	259,5	260,0	258,0	261,5	259,0
Gehalt	kg/kg	0,950	0,950	0,950	0,950	0,950	0,950
Schwefelsäure							
Menge	g	6,0	5,5	5,0	7,0	3,5	6,0
Gehalt	kg/kg	0,960	0,960	0,960	0,960	0,960	0,960
Verdünnungsmittel							
Essigsäure							
Menge	g			150,0			
Gehalt	kg/kg			0,995			
Mutterlauge							
Menge	g	100,0	200,0			40,0	100,0
VR ^{a)}	kg/kg	0,117	0,117			0,117	0,117
DADHT-Gehalt	kg/kg	0,038	0,038			0,038	0,038
Waschfiltrat							
Menge	g				100,0		
VR ^{a)}	kg/kg				0,091		
DADHT-Gehalt					0,029		
Reaktionsdaten							
Starttemperatur	K	298	298	303	305	288	313
Maximaltemperatur	K	373	372	376	378	373	363
Reaktionszeit	min	61	72	70	45	75	75
Temperatur							
Fest-Flüssig-Trennung	K	303	293	303	313	303	303
Reaktionsprodukt							
Menge	g	203,1	203,9	196,0	190,2	218,0	196,2
DADHT-Gehalt	kg/kg	0,952	0,950	0,956	0,958	0,990	0,949
PWG ^{b)}	%	99	99	100	98	100	99
Ausbeute	mol/mol	0,920	0,921	0,891	0,886	0,928	0,906

a) Verdampfungsrückstand

b) Pulverweißgrad

Tab.2		7	8
Ausführungsbeispiel			
Einsatzprodukte			
DHT			
Menge	kg	130	130
Gehalt	kg/kg	0,900	0,880
Essigsäureanhydrid			
Menge	kg	245	240
Gehalt	kg/kg	0,940	0,940
Schwefelsäure			
Menge	kg	5,5	6,0
Gehalt	kg/kg	0,960	0,960
Verdünnungsmittel			
Mutterlauge			
Menge	kg	95	135
VR ^{a)}	kg/kg	0,160	0,160
DADHT-Gehalt	kg/kg	0,040	0,040
Reaktionsdaten			
Starttemperatur	K	298	303
Maximaltemperatur	K	371	374
Reaktionszeit	min	52	48
Temperatur			
Fest-Flüssig-			
Trennung	K	303	308
Reaktionsprodukt			
Menge	kg	194	189
DADHT-Gehalt	kg/kg	0,950	0,946
PWG ^{b)}	%	98	98
Ausbeute	mol/mol	0,910	0,903
a) Verdampfungsrückstand			
b) Pulverweißgrad			