

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 103448

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.06.77 (P. 198595)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.78

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1979

Int. Cl². C07B 23/00

CZYŚCIELNIA

Urząd Patentowy
Państwa Polskiego

Twórcy wynalazku: Zdzisław Bruszewski, Edward Rzyński, Stanisław Gacek,
Janusz Biller, Jacek Szulc

Uprawniony z patentu: Zakład Doświadczalny „Chemipan” Instytutu Chemii Fizycznej
i Instytutu Chemii Organicznej PAN,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania acetonu-d₆

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania acetonu-d₆ przez wymianę wodorów na deuterium za pomocą tlenku deuteru w obecności zasadowego katalizatora.

Deuteroaceton jest stosowany jako rozpuszczalnik w badaniach spektroskopowych, takich jak protonowy rezonans jądrowy (NMR), spektroskopia w podczerwieni (IR) oraz w badaniach kinetyki i mechanizmów reakcji chemicznych.

Znany sposób wytwarzania deuteroacetonu polega na ogrzewaniu acetonu z D₂O w obecności bezwodnego węgla potasowego i przepędzaniu mieszaniny przez kolumnę frakcjonującą w temperaturze około 95°C. Destylat zawierający niewielką ilość ciężkiej wody zadaje się ponownie D₂O i wymianę powtarza się 21 razy. Produkt końcowy otrzymuje się z wydajnością 78% i zawiera on 99,3% deuteru. Proces ten jest czasochłonny i pracochłonny oraz kosztowny ze względu na konieczność użycia do pośrednich wymian każdorazowo świeżych porcji tlenku deuteru.

Celem wynalazku jest zmodyfikowanie tego znanego sposobu tak, aby obniżyć zużycie tlenku deuteru a jednocześnie możliwie zwiększyć wydajność produktu końcowego. Stwierdzono, że cel ten uzyskuje się, jeżeli w znanym wielowymianowym procesie deuterowania acetonu tlenkiem deuteru w obecności węgla potasowego, tlenek deuteru o stopniu zdeuterowania co najmniej 99,5% doprowadza się do kilku kolejnych ostatnich wymian danej szarży, a częściowo wyczerpany czynnik deuterujący uchodzący z tych wymian, kieruje się do kilku początkowych wymian następnej szarży o tej samej liczbie wymian, przy czym uchodzący czynnik z ostatniej wymiany n danej szarży, doprowadza się do wymiany x następnej szarży, z wymiany n-1 do wymiany x-1, zaś z wymiany x+1 danej szarży do pierwszej wymiany następnej szarży, przy czym n oznacza liczbę wymian w każdej szarży, x oznacza liczbę wymian w każdej szarży do których doprowadza się czynnik deuterujący częściowo wyczerpany, a zatem n i x są liczbami całkowitymi i spełniają warunek $n > x > 1$.

Korzystnie jest gdy liczba wymian w szarży nie przekracza dziesięć i jest większa od pięciu, czyli $5 < n \leq 10$.

W każdej szarży wodę otrzymaną po pierwszej wymianie i dalszych aż do wymiany x, włącznie z tą wymianą, traktuje się jako odpad.

Sposób według wynalazku przedstawiono na załączonym schemacie, gdzie A oznacza aceton, K — katalizator, czyli węgiel potasowy a O — odpadowy tlenek deuteru czyli wodę, zaś A-d₆ — oznacza deuteroaceton.

Według wynalazku w każdej pierwszej wymianie, aceton A doprowadzony wraz z węglanem potasowym K, ogrzewa się w ciągu kilku godzin pod chłodnicą zwrotną wraz z pozostałym czynnikiem z wymiany $x+1$ poprzedniej szarży, a następnie oddestylowuje się aceton, kierując go do następnej drugiej wymiany, gdzie wprowadza się katalizator i czynnik deuterujący pozostały po wymianie $x+2$ poprzedniej szarży.

Analogicznie postępuje się w następnych kolejnych wymianach aż do wymiany x , w której doprowadza się czynnik deuterujący otrzymany po ostatniej wymianie tj. wymianie n poprzedniej szarży. Poczynając od wymiany $x+1$ stosuje się do kolejnych wymian aż do ostatniej tlenek deuteru o stopniu zdeuterowania co najmniej 99,5%, zaś częściowo wyczerpany tlenek deuteru wraz z wodą otrzymany po każdej z tych ostatnich wymian, kieruje się zgodnie z wynalazkiem do pierwszych kolejnych wymian następnej szarży.

Deuteroaceton o stopniu zdeuterowania co najmniej 99,5% otrzymany sposobem według wynalazku uzyskuje się z wydajnością ponad 83%, zaś zużycie tlenu deuteru o stopniu zdeuterowania ponad 99,5% maleje znacznie i wynosi około 3,7 kg na 1 kg acetonu- d_6 , podczas gdy w znanym sposobie używa się 9,7 kg wody ciężkiej na 1 kg produktu końcowego.

Sposób według wynalazku jest szczegółowo przedstawiony w niżej podanym przykładzie, który nie ogranicza zakresu tego wynalazku.

Przykład I. W 6-litrowej kolbie reakcyjnej umieszcza się 3 litry acetonu cz.d.a., wodę po czwartej wymianie z poprzedniej szarży produkcyjnej oraz 5 g węglanu potasowego. Do roztworu wrzuca się kamyczki wrzenne. Mieszaninę doprowadza się do łagodnego wrzenia i utrzymuje się w tych warunkach w ciągu 6 godzin. Następnie oddestylowuje się aceton w temperaturze oparów około 80°C , przy czym destylat zbiera się do kolby zawierającej wodę z piątej wymiany poprzedniej szarży oraz 5 g wysuszonego węglanu potasowego. Proces wymiany i destylacji prowadzi się analogicznie jak w pierwszej szarży produkcyjnej tj. mieszaninę wygrzewa się w temperaturze wrzenia w ciągu 6 godzin a następnie destyluje się mieszaninę acetonu i wody do następnej kolby zawierającej wodę z szóstej wymiany poprzedniej szarży.

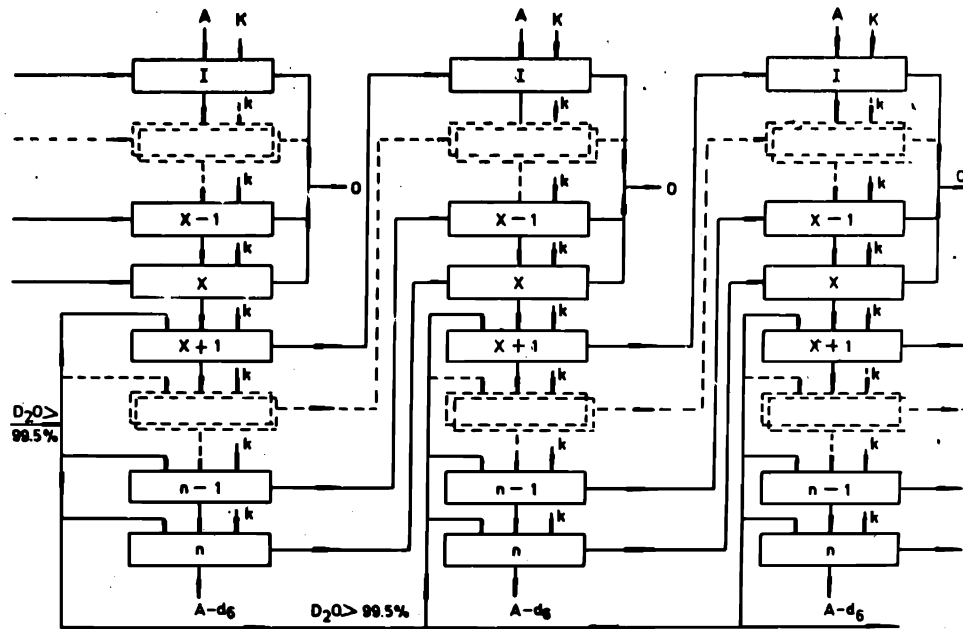
Po trzeciej wymianie aceton destyluje się do wody po siódmej wymianie poprzedniej szarży. Czwarta wymiana zachodzi z wodą uzyskaną w ostatniej wymianie tj. ósmej poprzedniej szarży. Aceton po czwartej wymianie destyluje się do kolby zawierającej 2240 g tlenu deuteru o stopniu zdeuterowania 99,7% i 5 g wysuszonego węglanu potasowego i w tej piątej wymianie postępuje się tak samo jak poprzednio tj. wygrzewa się mieszaninę w ciągu 6 godzin a potem destyluje odbierając frakcję wrzącą do 80°C . Trzy następne wymiany prowadzi się analogicznie jak wymianę piątą.

Po ostatniej wymianie produkt końcowy oddestylowuje się do kolby zawierającej 250 g wysuszonego węglanu potasowego zbierając frakcję wrzącą do 70°C . W końcu destyluje się produkt w celu wyodrębnienia czystego deuteroacetonu i zbiera się frakcję wrzącą w temperaturze $56,0\div 56,5^{\circ}\text{C}$. Uzyskuje się z jednej szarży 2200 g–2400 g acetonu- d_6 , co stanowi 83–91% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Analogicznie postępuje się jak w przykładzie I, stosując tylko sześć wymian, przy czym trzy pierwsze wymiany z wodą pozostałą po trzech ostatnich wymianach poprzedniej szarży a trzy ostatnie ze świeżym tlenkiem deuteru o stopniu zdeuterowania 99,7%. Produkt końcowy destyluje się z nad K_2CO_3 zbierając frakcję $56\text{--}56,5^{\circ}\text{C}$. Otrzymuje się aceton- d_6 z wydajnością 83%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania acetonu- d_6 przez wielokrotną wymianę w acetonie wodorów na deuterium za pomocą tlenu deuteru w obecności węglanu potasowego, znamienny tym, że tlenek deuteru o stopniu zdeuterowania co najmniej 99,5% doprowadza się do kilku kolejnych ostatnich wymian danej szarży, a częściowo wyczerpany czynnik deuterujący uchodzący z tych wymian kieruje się do kilku początkowych wymian następnej szarży o tej samej liczbie wymian, przy czym uchodzący czynnik z ostatniej wymiany n danej szarży doprowadza się do wymiany x następnej szarży, z wymiany $n-1$ wymiany $x-1$ zaś z wymiany $x+1$ danej szarży do pierwszej wymiany następnej szarży, przy czym n oznacza liczbę wymian w każdej szarży, x oznacza liczbę wymian w każdej szarży do których doprowadza się czynnik deuterujący częściowo wyczerpany, a zatem n i x są liczbami całkowitymi i spełniają warunek $n > x > 1$.



Schemat