



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 287 036 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 / 331 841 5

(22) 17.08.89

(44) 14.02.91

(71) siehe (73)

(72) Voigt, Dietrich, Dr. Dipl.-Chem.; Tille, Anton, Dr. Dipl.-Chem.; Beckhaus, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Heynisch, Eberhard, Dipl.-Ing.; Schröder, Lothar, Dr. Dipl.-Chem.; Baumann, Wolfgang, 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) 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin; 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin; Bleichmittelaktivator; Essigsäureanhydrid; Suspension; Acetylierung; Katalyse; Säurekonzentration; Schwefelsäure; Reaktionsbedingungen; Reaktionsgeschwindigkeit

(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 (DADHT) wird durch Acetylierung von 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DHT) in Gegenwart einer Säure als Katalysator hergestellt, wobei die verwendete Säuremenge auf die protonierbaren Verbindungen des DHT bzw. seiner Verunreinigungen und das Erreichen einer bestimmten Säurekonzentration im Reaktionsgemisch bezogen wird. Unter solchen Bedingungen wird eine schnelle Acetylierung und eine geringe thermische Belastung der Reaktionsprodukte erreicht und ein gut filtrierbares DADHT sowie geringe Abproduktmengen erhalten.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin durch Umsetzung von 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin mit Essigsäureanhydrid in einer turbulent gerührten Mischung und in Gegenwart einer Säure als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß für die als Katalysator zu verwendende Säure oberhalb einer Mindestkonzentration von 0,08 Mol je kg Reaktionsgemisch eine Menge von 0,6 bis 1,0 Äquivalenten, bezogen auf die Menge der im 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin enthaltenen protonierbaren Verbindungen, eingehalten wird, und die Zugabe der Säure innerhalb eines Temperaturbereiches von 288 bis 350 K bei einer Temperatur erfolgt, die gemäß der Gleichung

$$T = 443 - 155 \text{ SÄ},$$

in der T die Temperatur in K und SÄ die Anzahl der Säureäquivalente bedeuten, berechnet 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 Umsetzung von 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (nachfolgend als DHT bezeichnet) mit Essigsäureanhydrid. Das DADHT wird als Aktivator für peroxidische Bleichmittel und als Acetylierungsreagens verwendet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung von DADHT aus DHT und Essigsäureanhydrid ist sowohl ohne als auch in Gegenwart von sauren Katalysatoren bekannt. Die Arbeitsweise ohne Katalysator (Coll. Czech. Chem. Commun. 27 [1962], 1562–1567) erfordert einen beträchtlichen Essigsäureanhydridüberschuß, lange Reaktionszeiten und führt nur zu einem Teilumsatz des DHT.

Es ist weiterhin bekannt, DADHT aus DHT und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure bzw. Sulfoessigsäure als Katalysator herzustellen. Um einen nahezu quantitativen Umsatz des DHT zu erreichen, werden eine Verdünnung des Reaktionsgemisches mit Essigsäure (DD-PS 241414), eine Verteilung des suspendierten Einsatzproduktes DHT in dem Essigsäureanhydrid/Essigsäure-Gemisch mit Hilfe von nichtionogenen Tensiden (DD-PS 241415), eine Zugabe vorgebildeter Sulfoessigsäure zu der Suspension von DHT in Essigsäureanhydrid (DD-PS 229696) und eine Verdünnung des Acetylierungsgemisches mit Essigsäure und/oder Mutterlauge während der exotherm verlaufenden Acetylierungsreaktion zur Einhaltung eines vorgegebenen Temperaturregimes (DD-PS 253423) vorgeschlagen. Diese Maßnahmen erfordern aber ohne Ausnahme entweder ein hohes Schwefelsäure/DHT-Verhältnis von mindestens 0,11 mol/mol oder hohe Starttemperaturen für die Einleitung der Acetylierungsreaktion.

Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von DADHT wird ein technisches DHT als Einsatzprodukt verwendet, dessen Hauptverunreinigung Cyanursäure ist. Hinweise auf weitere Verunreinigungen fehlen. Die DHT-Herstellung erfolgt aber in Gegenwart eines beträchtlichen Harnstoffüberschusses (DD-PS 229692, DD-PS 237437) und bei solchen Temperaturen, bei denen der Harnstoff selbst eine Reihe von reversibel und irreversibel protonierbaren Produkten liefert (vgl. Ullmann, Enzykl. techn. Chemie Bd.9, 647 ff., P. Giger, Dissertation Zürich 1958).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Umsetzung von DHT mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart einer Säure als Katalysator so durchzuführen, daß die Reaktion in kurzer Zeit praktisch quantitativ zu Ende geführt und ein gut filtrierbarer Feststoff abgeschieden wird sowie die thermische Belastung des Reaktionsgemisches gering bleibt. Weiterhin soll durch die Verwendung der nur unbedingt notwendigen Katalysatormenge der Anteil der Abprodukte bei diesem Verfahren gering bleiben.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, für die Umsetzung des DHT mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart einer Säure als Katalysator solche Bedingungen anzugeben, bei denen die Acetylierung in kurzer Zeit mit der unbedingt notwendigen Katalysatormenge quantitativ abläuft, ohne daß besondere Qualitätsforderungen an das DHT gestellt werden müssen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin durch Umsetzung von 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin mit Essigsäureanhydrid in einer turbulent gerührten Mischung und in Gegenwart einer Säure als Katalysator erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß für die als Katalysator zu verwendende Säure oberhalb einer Mindestkonzentration von 0,08 mol je kg Reaktionsgemisch eine Menge von 0,6 bis 1,0 Äquivalenten, bezogen auf die Menge der im 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin enthaltenen protonierbaren Verbindungen eingehalten wird und die Zugabe der Säure innerhalb eines Temperaturbereiches von 288 bis 350 K bei einer Temperatur erfolgt, die gemäß der Gleichung

$$T = 443 - 155 \text{ SÄ},$$

in der T die Temperatur in K und SÄ die Anzahl der Säureäquivalente bedeuten, berechnet wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren müssen die Konzentrationsverhältnisse in dem Acetylierungsgemisch so gewählt werden, daß die durch die Zugabe der Säure ausgelöste exotherme Reaktion zwischen DHT und Essigsäureanhydrid einen adiabaten Temperaturanstieg von 1,0 bis maximal 5,0 K pro Minute, vorzugsweise von 1,5 bis 3,0 K/Min., verursacht. Dieses Ziel kann sowohl durch niedrige Starttemperaturen und den Verzicht auf die Verdünnungsmittel, wie beispielsweise Essigsäure und/oder Mutterlauge und/oder Waschlösung, als auch bei hohen Starttemperaturen und der Gegenwart eines Verdünnungsmittels erreicht werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Acetylierung des DHT schnell zu Ende geführt. Der quantitative Umsatz des DHT ist praktisch mit dem Erreichen des Temperaturmaximums erzielt. Es ist aber zweckmäßig, die Reaktionszeit über das Temperaturmaximum der exothermen Reaktion hinaus hochmals um maximal die Zeit zu verlängern, die sie vom Start bis zum Erreichen des Temperaturmaximums benötigt hat.

Die als Katalysator nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Säuren sind alle diejenigen, die in einem wasserfreien Medium, wie Essigsäureanhydrid oder Essigsäureanhydrid/Essigsäure-Mischungen ausreichend dissoziieren, also beispielsweise Perchlorsäure und Schwefelsäure. Dabei ist zu beachten, daß das Säureäquivalent der in wäßrigen Systemen mehrbasischen Säuren unter Acetylierungsbedingungen nur 1 beträgt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren scheidet sich das DADHT noch während des Ablaufes der Acetylierungsreaktion in einer gut filtrierbaren Form ab. Durch Kühlung des Acetylierungsgemisches nach dem vollständigen Ablauf der Umsetzung zwischen DHT und Essigsäureanhydrid auf 300 bis 315 K wird die Abscheidung des DADHT in kristalliner Form vervollständigt. Es ist zweckmäßig, vor Beginn der Kühlung eine Verdünnung der DADHT-Suspension mit vorzugsweise Mutterlauge und/oder Waschlösung vorzunehmen, um die DADHT-Suspension immer in einem pumpfähigen Zustand zu belassen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anzuwendende Katalysatormenge bestimmt sich aus dem Säureverbrauch des DHT. Der Säureverbrauch des DHT wird durch potentiometrische Titration einer Probe des DHT mit Perchlorsäure, eventuell auch Schwefelsäure, in wasserfreier Essigsäure nach bekannten Verfahren ermittelt. Der Säureverbrauch des DHT wird in mol Säure je kg DHT angegeben.

Darüber hinaus werden keine besonderen Anforderungen an das für das erfindungsgemäße Verfahren verwendete DHT gestellt. Als Essigsäureanhydrid wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein technisches Produkt mit einem Gehalt von ca. 0,94 kg/kg Essigsäureanhydrid verwendet. Die bei der Acetylierung eingesetzte Essigsäureanhydridmenge muß mindestens allen Essigsäureanhydrid-verbrauchenden Prozessen entsprechen. Die Verwendung eines Essigsäureanhydridüberschusses wirkt sich aber nicht nachteilig auf das erfindungsgemäße Verfahren aus.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte DADHT wird aus dem Reaktionsgemisch, zweckmäßig nach Kühlung desselben, auf bekannte Weise isoliert. Bevorzugt wird für die Isolierung des DADHT eine Zentrifuge verwendet.

Ausführungsbeispiele 1 bis 7

In einem beheiz- und kühlbaren, mit einem Doppelmantel, Einrichtungen zur Temperaturkontrolle sowie zum Dosieren von Flüssigkeiten und Feststoffen ausgerüsteten Rührwerk mit einem Nutzvolumen von 600 l und einem Impellerrührer zum intensiven Durchmischen aller Reaktanten werden zunächst das Essigsäureanhydrid und, wenn vorgesehen (vgl. Tabelle), die Mutterlauge oder Essigsäure und danach das DHT-Pulver vorgelegt. Die gerührte Mischung von DHT in Essigsäureanhydrid und eventuell Mutterlauge oder Essigsäure wird auf die vorgegebene Starttemperatur aufgeheizt und nach dem Erreichen der Starttemperatur wird die vorgesehene Menge Schwefelsäure innerhalb von maximal 5 Minuten zugegeben. Nach der Dosierung der Schwefelsäure beginnt die Acetylierungsreaktion, erkennbar an einem schnellen Temperaturanstieg ohne äußere Wärmezufuhr. Nach dem Erreichen des Temperaturmaximums ist die Umsetzung des DHT mit dem Essigsäureanhydrid praktisch abgeschlossen. Um eventuell vorhandene gröbere Bestandteile des DHT ebenfalls vollständig umzusetzen, schließt sich an das Temperaturmaximum noch eine Nachreaktionsphase an, während der die Temperatur des Reaktionsgemisches bereits wieder zu sinken beginnt. Nach Abschluß der Nachreaktionsphase wird, falls dies vorgesehen ist (vgl. Tabelle), zum Verdünnen des Kristallbreis Mutterlauge oder Waschlösung zugesetzt und anschließend das Acetylierungsgemisch auf 308 ± 2 K abgekühlt, um das DADHT abzuscheiden.

Die Isolierung des DADHT erfolgt mit einer Zentrifuge. Der Filterkuchen wird mit Essigsäure gewaschen und der essigsäurefeuchte Filterkuchen im Vakuum getrocknet.

Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Ausführungsbeispiele sind in der Tabelle zusammengestellt.

Die analytische Charakterisierung des DADHT erfolgt durch die Ermittlung des DADHT-, Cyanursäure- und DHT-Gehaltes mittels HPLC und des Pulverweißgrades mit einem Leukometer.

Tabelle: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Ausführungsbeispiele 1 bis 7

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
DHT Menge kg	131	131	129	129	130	130	130
Gehalt DHT kg/kg	0,866	0,866	0,774	0,926	0,884	0,884	0,884
CNS kg/kg	0,109	0,109	0,165	0,073	0,103	0,103	0,103
Säureverbrauch mol H ⁺ /kg	0,47	0,47	0,94	0,24	0,39	0,39	0,39
Essigsäureanhydrid 94%ig, kg	254	254	254	240	254	254	254
Säure als Katalysator							
Art	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
Menge kg	4,5	5,6	11,0	3,2	5,0	5,6	4,8
vor dem Start zugesetzte							
Essigsäure kg	—	—	—	—	—	—	80
Mutterlauge kg	20	—	20	—	80	180	—

Fortsetzung Tabelle

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
Verhältnisse							
Säure/Basizität (mol)	0,72	0,65	0,89	1,00	0,96	0,95	0,93
Säure (Reaktionsgemisch (mol/kg))	0,11	0,10	0,28	0,08	0,10	0,10	0,13
Acetylierungsbedingungen							
Starttemperatur K	303	305	301	298	333	343	338
Temperatursteigerung K/Min.	2,6	2,0	2,8	3,0	1,8	1,0	1,3
Temperaturmaximum K	381	379	380	375	388	379	389
Reaktionszeit Min.							
bis Temperaturmaximum	30	38	28	26	30	40	38
gesamt	60	70	50	50	60	75	75
Isolierung des DADHT							
Zugabe von Mutterlauge/Wasch- filtrat* nach Gesamtreaktionszeit							
in kg	160	180	150	150	100	—	70
Abkühlen auf K	308	309	308	308	307	309	308
Ausbeute DADHT kg	178	180	176	188	185	178	175
mol/mol bez. auf DHT	0,850	0,851	0,900	0,861	0,860	0,835	0,826
Isoliertes DADHT							
Gehalt an DADHT kg/kg	0,936	0,928	0,881	0,948	0,926	0,934	0,940
CNS kg/kg	0,059	0,054	0,104	0,034	0,060	0,058	0,046
DHT kg/kg	0,003	0,004	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002
Pulverweißgrad %	89	90	88	90	87	88	90

* Beispiel 4 = Waschfiltrat

Anmerkungen: CNS = Cyanursäure

Konzentration der Säuren: H_2SO_4 0,96 kg/kg
 HClO_4 0,72 kg/kg