



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

238851
(11) (11)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 211/74

(22) Prihlásené 22 12 82
(21) [PV 9521-82]

(40) Zverejnené 15 05 85

(45) Vydané 15 05 87

(75)
Autor vynálezu

BALOGH ALOJZ, KUKUČKA EUBOMÍR ing., DURMIS JÚLIUS ing. CSc.,
KARVAŠ MILAN ing. CSc., MORAVEC PETER ing., MAŠEK JÁN ing.,
BRATISLAVA, SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc., ČOLLÁK MIKULÁŠ ing.,
MAGURA MIROSLAV ing., HOLKO MICHAL ing., MICHALOVCE

(54) Spôsob výroby 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidónu

1

2

Vynález rieši kontinuálny spôsob výroby 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidónu (nazývaného tiež triacetónamín), ktorý je dôležitým medziproduktom pre svetelné stabilizátory a farmaceutické preparáty. Príprava je kontinuálna za použitia silne kyslých vymieňacích iónov, ktoré reakciu katalyzujú. Základné suroviny sú acetón a amoniak, môžu sa tiež použiť kondenzáty acetónu a acetónu s amoniakom. Reakcia sa robí za tlaku v intervale 0,19—5,0 MPa a zvýšenej teploty v intervale 30—100 °C.

Zlúčeniny pripravené z triacetónamínu sú vhodné pre použitie v polymérnych materiáloch na ochranu pred svetelným žiarením, čím sa predlžuje životnosť polymérov v praktickom používaní.

Predmetom vynálezu je kontinuálny spôsob výroby 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidónu, nazývaného tiež triacetónamín.

Triacetónamín sa používa na prípravu stabilizátorov pre polyméry, na prípravu liečiv alebo slúži ako medziprodukt pre ďalšie látky v organickej technológii.

Doteraz je známe niekoľko postupov na syntézu triacetónamínu (F. Francis: J. Chem. Soc. 1927, 2897; H. K. Hall jr.: J. Am. Chem. Soc. 79, 5447, 1957; Fr. patent 1 535 012; OLS 24 29 936; OLS 24 29 745; DOS 28 07 172; atď.).

Väčšina známych postupov na prípravu triacetónamínu je diskontinuálna. Kontinuálny spôsob prípravy je uvedený v japonskom patente 55-73 658 a v nemeckom DOS číslo 2 807 172. Všetky doteraz známe postupy majú väčšinou dve hlavné nevýhody. Skutočný výťažok triacetónamínu je relatívne nízky na vstupné suroviny (acetón a amoniak) a/alebo jeho izolácia z reakčnej zmesi je obtiažna, vyžaduje dodatočné úpravy reakčnej zmesi a pri priemyselnom využití odpadá väčšie množstvo nežiadúcich odpadných vôd.

Podľa DOS 28 07 172 sa pracuje pri vlastnom tlaku reakcie, ktorý je daný podmienkami reakcie. Vlastný tlak reakcie však nie je konštantný, časom klesá a preto sa musí upravovať prídavkom inertného plynu a/alebo zvyšovaním teploty, čo však zvyšuje prevádzkové náklady a spôsobuje nestabilitu technologického postupu. Selektivita reakcie je nízka a pohybuje sa v rozpätí 8–52 percent.

Zistili sme, že pri syntéze triacetónamínu z acetónu a/alebo mezityloxiidu a/alebo diacetónamínu a/alebo diacetónalkoholu a/alebo forónu a kvapalného amoniaku alebo z acetónu a acetonínu a amoniaku alebo z acetonínu a acetónu na silne kyslom vymieňači iónov typu sulfonovaného kopolyméru styrénu s divinylbenzénom ako katalyzátore, je pri kontinuálnom spôsobe výhodné pracovať pri tlaku 0,19–5,0 MPa a pri teplote 30–100 °C, s výhodou pri 50–70 °C.

Použitie tlaku zvyšuje rozpustnosť amoniaku v acetóne, znižuje množstvo vedľajších produktov a zvyšuje konverziu ako amoniaku, tak i acetónu na triacetónamín. Použitie väčšieho tlaku umožňuje pracovať v kvapalnej fáze a nedochádza k vytváraniu plynových vankúšov v reakčnej kolone ani v prípojných potrubiach, ďalej sa zvyšuje selektivita reakcie, ktorá dosahuje 70 %.

Zistili sme ďalej, že použitie nižších tlakov, ako je uvádzané v našom postupe, nezabezpečuje udržanie reakčných zložiek v kvapalnom stave a v reaktore sa vytvárajú plynové bubliny, čím sa snižuje kontakt s katalyzátorom, čo má negatívny vplyv na výťažok (príklad 9).

Výhodné je používať tlak do 5,0 MPa. Vyššie tlaky už neprinášajú efekt vo forme vyššieho výťažku triacetónamínu (príklad 10). Prípadné používanie vyšších tlakov spo-

sobuje ďalšie výrazné zvýšenie prevádzkových nákladov na konštrukciu reaktorov a doplnkové zariadenia nevyhnutné pre vysokotlakovú syntézu.

Pri nami uvádzanom postupe nie je potrebné pridávať inertný plyn na zvýšenie tlaku. Naopak, používanie inertného plynu pri vyšších tlakoch sa prejavuje nepriaznivo zriedovaním reakčných komponent a tým i snižovaním výťažku. Vyššie teploty, ako nami uvádzané, majú nepriaznivý vplyv na priebeh reakcie, nakoľko sa vytvára väčšie množstvo zlúčenín, ktoré tvoria nežiadúci odpad a zťažujú izoláciu triacetónamínu z reakčnej zmesi a samozrejme znižujú i selektivitu reakcie (príklad 11).

Použitie tlaku pri nami uvádzanom spôsobe prípravy (kontinuálnom) je rozhodujúcim faktorom, pretože veľkosť voleného tlaku ovplyvňuje skupenstvo zložiek v reakčnej zmesi. Minimálny tlak musí byť volený tak, aby pri danom molárnom pomere nasrekovaného acetónu a amoniaku a pri zvolenej reakčnej teplote bola reakčná zmes v kvapalnom stave, a to i bez použitia prídavných komponent, napr. inertného plynu. Tlak je volený tak, aby pri zvolených reakčných podmienkach bol v priebehu procesu konštantný.

Pri tomto postupe vzniká reakčná zmes obsahujúca min 40 % triacetónamínu, vodu, málo vedľajších látok a hlavnú časť do 100 percent tvorí nezreagovaný acetón, ktorý slúži zároveň aj ako rozpúšťadlo. Triacetónamín je možné pohodlne z reakčnej zmesi bez jej akejkoľvek ďalšej úpravy izolovať destiláciou, resp. rektifikáciou a nezreagovaný acetón (spolu s ľahšími kondenzačnými produktami kondenzácie acetónu a acetónu s amoniakom) je možné vrátiť späť do reakcie.

Pri postupe podľa vynálezu je možné použiť ako východiskové suroviny acetón spolu s amoniakom a/alebo mezityloxiid, diacetónalkohol, diacetónamín, forón, acetonín, spolu s amoniakom, alebo ich vzájomné kombinácie, alebo acetonín spolu s acetónom a amoniakom, prípadne bez amoniaku. Prítomnosť vody pod i nad 3 móly na 1 mól triacetónamínu nemá negatívny vplyv na výťažok. Je to výhodné zvlášť pri použití surovej reakčnej zmesi acetonínu, prípraveného jedným zo známych postupov, ktorú je možné bez akejkoľvek ďalšej úpravy použiť na prípravu triacetónamínu podľa predmetného postupu.

Pracuje sa výhodne s molárnym pomerom acetónu : amoniaku 3 : 1 až 6 : 1, ale samozrejme je možné použiť i iný molárny pomer (vyšší). Pri použití acetonínu s acetónom a amoniakom alebo acetonínu a acetónu alebo pri použití ďalších kondenzačných produktov acetónu je potrebné zachovať molárny pomer celkového acetónu k celkovému amoniaku minimálne 3 : 1. Acetón a amoniak sa počíta i ten, ktorý je ob-

siahnutý v acetoníne (resp. v ďalších kondenzačných produktoch).

Ako katalyzátor je možné použiť ktorýkoľvek silne kyslý katex typu sulfonovaného kopolyméru styrénu s divinylbenzénom ako je napr. Ostion KS, Amberlit IR-120, Duolite C-25, Wofatit KPS, Wofatit OK 80 a ďalšie, pričom je vhodná forma gélová alebo makroporézna.

V ďalšom uvádzané príklady ilustrujú predkladaný vynález, ktoré však neobmedzujú ostatné možné varianty v zmysle predkladaného vynálezu.

Vo všetkých uvádzaných príkladoch sme použili prietochný tlakový reaktor vnútorného priemeru 12 mm a dĺžky 1200 mm opatrený duplikátorom, ktorý umožňoval temperovanie reaktora na potrebnú teplotu pomocou termostatickej jednotky vybavenej reguláciou vyhrievania. Jednotlivé reakčné komponenty boli dávkované do reaktora tlakovým plunžrovým čerpadlom zo zásobníka, ktorý umožňoval kontrolu spotreby jednotlivých zložiek.

Ďalej bol reaktor vybavený tlakovou reguláciou umožňujúcou pracovať vo zvolenom tlakovom intervale. Výťažok triacetónamínu je počítaný na vložený amoniak, nakoľko späť izolovaný acetón z reakčnej zmesi bol recyklovaný. Surová reakčná zmes bola kontrolovaná pomocou plynovej chromatografie.

Príklad 1

Do reaktora bol vložený silne kyslý vymieňač iónov Ostion KS vo forme NH_4^+ v množstve 140 g. Pomocou čerpadla sa do reaktora temperovaného na 60 °C dávkovalo 17,5 g/hod. (0,3 mól) acetónu a 1,02 g/hod. (0,06 mól) amoniaku. Tlak v reaktore bol regulovaný a udržiavaný na 1,0 MPa. Reakčná zmes vznikajúca v reaktore bola nepretržite vypúšťaná cez redukčný ventil do medzizásobníka, z ktorého bola odčerpávaná na destilačnú jednotku. Získaná reakčná zmes obsahovala 7,4 g/hod. triacetónamínu, čo je 79,5 % výťažok na vložený amoniak a 0,3 g/hod. acetónu (6,49 %). Surová reakčná zmes na plynovej chromatografii mala 45,5 % triacetónamínu.

Príklad 2

Za rovnakých podmienok ako v príklade 1 sa do reaktora dávkovalo 19,8 g/hod. (0,2 mól) mezityloxiidu, 5,8 g/hod. (0,1 mól) acetónu a 1,7 g/hod. (0,1 mól) amoniaku. Získaná reakčná zmes obsahovala triacetónamín prakticky v rovnakom výťažku (79,4 percent) ako v príklade 1. Surová reakčná zmes na plynovej chromatografii mala 45,39 percenta triacetónamínu.

Príklad 3

23,2 g/hod. (0,2 mól) diacetónalkoholu,

5,8 g/hod. (0,1 mól) acetónu spolu s 1,7 g na hodinu (0,1 mól) amoniaku sa dávkovalo do reaktora, ktorý bol vyhrievaný na 50 stupňov C a tlak v reaktore bol udržiavaný na 3,0 MPa. Získaná reakčná zmes obsahovala 11,93 g/hod. triacetónamínu, t. j. v 77 % výťažku a 0,7 g/hod. acetónu (9,09 %). Surová reakčná zmes na plynovej chromatografii mala 44,02 % triacetónamínu.

Príklad 4

Zmes 17,2 g/hod. (0,1 mól) acetonínhydátu a 17,4 g/hod. (0,3 mól) acetónu sa dávkovalo do reaktora pri teplote 70 °C a tlaku 1,6 MPa. Získaná reakčná zmes obsahovala 25,73 g/hod. triacetónamínu vo výťažku 83 percent. Surová reakčná zmes na plynovej chromatografii mala 67,35 % triacetónamínu.

Príklad 5

70 g/hod. (1,2 mól) acetónu a 4,08 g/hod. (0,24 mól) amoniaku sa kontinuálne dávkovalo do reaktora naplneného makroporéznym vymieňačom iónov Wofatit OK 80. Reaktor bol temperovaný na teplotu 60 °C a tlak bol udržiavaný na 0,8 MPa. Reakčná zmes získaná za týchto podmienok obsahovala 27,53 g/hod. triacetónamínu v 74 % výťažku a 1,9 g/hod. acetónu, t. j. 10,28 %. Surová reakčná zmes na plynovej chromatografii mala 42,33 % triacetónamínu.

Príklad 6

Do reaktora za podmienok ako v príklade 1 sa dávkovalo 27,6 g/hod. (0,2 mól) forónu a 3,4 g/hod. (0,2 mól) amoniaku. Získaná reakčná zmes obsahovala 25,42 g/hod. triacetónamínu v 82 % výťažku. Surová reakčná zmes na plynovej chromatografii mala 66,54 % triacetónamínu.

Príklad 7

9,9 g/hod. (0,1 mól) mezityloxiidu, 11,6 g na hodinu (0,1 mól) diacetónalkoholu, 11,6 gramov/hod. (0,2 mól) acetónu a 3,4 g/hod. (0,2 mól) amoniaku sa dávkovalo do reaktora temperovaného na 80 °C. Tlak v reaktore bol udržiavaný na 2,5 MPa. Získala sa reakčná zmes, ktorá obsahovala triacetónamín v rovnakom výťažku ako v príklade 1. Surová reakčná zmes na plynovej chromatografii mala 64,5 % triacetónamínu.

Príklad 8

17,2 g/hod. (0,1 mól) acetonínhydátu, 34,8 g/hod. (0,6 mól) acetónu a 1,7 g/hod. (0,1 mól) amoniaku sa dávkovalo do reaktora, v ktorom bol vložený ako katalyzátor Amberlit IR-120. Reaktor bol temperovaný na 60 °C a tlak udržiavaný na 2,5 MPa. Zís-

kala sa reakčná zmes, ktorá obsahovala 39,5 g/hod. triacetónamínu vo výťažku 85 %. Surová reakčná zmes na plynovej chromatografii mala 68,93 %.

Príklad 9

Do reaktora bol dávkovaný acetón v množstve 17,5 g/hod. (0,3 mól) a amoniak v množstve 1,02 g/hod. (0,06 mól). Reaktor bol vyhrievaný na teplotu 60 °C. Tlak v reaktore bol udržiavaný na 0,1 MPa. V reaktore sa vytvárali plynové vankúše. Získaná reakčná zmes obsahovala 4,18 g/hod. triacetónamínu v 45 % výťažku a 2,09 g/hodinu (43,3 % výťažok) acetonínu. Surová reakčná zmes na plynovej chromatografii mala 25,71 percenta triacetónamínu.

Príklad 10

Do reaktora bol dávkovaný acetón v množstve 17,5 g/hod. (0,3 mól) a amoniak v množstve 1,02 g/hod. (0,06 mól). Reaktor bol vyhrievaný na teplotu 60 °C. Tlak v reaktore

bol udržiavaný na 10,0 MPa. Ako katalyzátor bol použitý Ostion KS v NH_4^+ forme. Získala sa reakčná zmes, ktorá obsahovala 6,52 g/hod. triacetónamínu v 70,2 % výťažku na vložený amoniak. Podstatné zvýšenie tlaku neprinieslo zvýšenie výťažku, skôr menší pokles oproti príkladu 1. Surová reakčná zmes na plynovej chromatografii mala 40,10 % triacetónamínu.

Príklad 11

Do reaktora naplneného katalyzátorom Ostion KS v NH_4^+ forme bol dávkovaný acetón v množstve 17,5 g/hod. (0,3 mól) a amoniak v množstve 1,02 g/hod. (0,06 mól). Reaktor bol vyhrievaný na teplotu 110 °C a tlak udržiavaný na 10,0 MPa. Získaná reakčná zmes obsahovala 0,71 g/hod. triacetónamínu v 7,63 % výťažku. Zmes obsahovala 5,84 g/hod. (32,4 %) odpadných látok, ktoré sú nevyužiteľné. (Odpadné produkty podľa príkladu 1 tvoria len 5,93 %.) Surová reakčná zmes na plynovej chromatografii mala 4,37 % triacetónamínu.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidónu na silne kyslom vymieňači iónov typu sulfonovaného kopolyméru styrénu s divinylbenzénom ako katalyzátore z acetónu a/alebo mezityloxiidu a/alebo diacetónalkoholu a/alebo diacetónamínu a/alebo forónu

a kvapalného amoniaku alebo z acetónu a acetonínu a kvapalného amoniaku alebo acetónu a acetonínu pri teplote 30—100 °C, vyznačený tým, že sa reakcia uskutočňuje v kvapalnej fáze kontinuálnym spôsobom pri pretlaku 0,19—5,0 MPa.