



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

212181

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 23 09 80  
(21) (PV 6415-80)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 D 207/267

(40) Zverejnené 31 07 81

(45) Vydané 15 02 84

(75)  
Autor vynálezu

POLIEVKA MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA, RATTAY VLADIMÍR ing., GARAJ JÁN  
prof. ing. DrSc., BRATISLAVA, MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY

### (54) Spôsob výroby N-alkyl-2-pyrolidónu

Prihláška vynálezu rieši problematiku prípravy derivátov 2-pyrolidónu z acetanhydridu kyseliny maleinovej alebo jantárovej. Podľa vynálezu sa z maleinanhydridu alebo anhydridu kyseliny jantárovej a alkylamínu pripraví príslušný N-alkylmonoamid kyseliny maleinovej alebo jantárovej, ktorý sa hydrogenuje na hydrogenačných katalyzátoroch Z I. b, II. b, V. b, VII. b a VIII skupiny periodického systému prvkov.

Príslušné N-alkylpyrolidóny možno využiť ako selektívne rozpúšťadlá a extrahovadlá, hlavne v petrochemickom priemysle.

Tento vynález rieši spôsob výroby N-alkyl-2-pyrolidónu alebo zmesi N-alkyl-2-pyrolidónov z N-alkylmonoamidov kyseliny maleinovej a jantárovej.

N-alkyl-2-pyrolidóny sa pripravujú reakciou gama-butyrolaktónu s alkylamínmi pri teplote 200 až 250 °C, tlaku 8,0 až 15,0 MPa. Reakciu možno uskutočňovať v kvapalnej fáze alebo v parnej fáze pri teplote 200 až 400 °C. Okrem toho prípravu N-alkylpyrolidónov možno uskutočňovať aj tak, že sa hydrogenuje maleinanhydrid za prítomnosti alkylamínu, podobne ako je to v prípade prípravy nesubstituovaného 2-pyrolidónu /Belg. pat. 624 324/. Tento postup si však vyžaduje cenný gama-butyrolaktón ako východiskovú surovinu. Okrem toho amonolýzu gama-butyrolaktónu možno uskutočňovať amoniakom, ktorý možno aplikovať vo forme amónnych solí /Jap. pat. 27 239-68/. Tento postup však nie je použiteľný na výrobu alkylpyrolidónov.

Podobne aj postup prípravy 2-pyrolidónu a prípadne N-alkyl-2-pyrolidónov z maleinanhydridu hydrogenáciou za prítomnosti amoniaku, resp. aminor, je síce pomerne jednoduchý, ale nevýhodou je nízka selektivita, teda vznik vedľajších produktov, ktoré sa navyše z reakčného produktu bežnými deliacimi postupmi ťažko delia. Prítomné nečistoty, dokonca aj v malom množstve, môžu niekedy obmedziť aplikáciu pripraveného produktu.

Podľa tohto vynálezu spôsob výroby N-alkyl-2-pyrolidónu alebo zmesi pyrolidónov s počtom uhlíkových atómov v alkyle 1 až 20 na báze monoalkylamidov kyseliny jantárovej a/alebo maleinovej uskutočňuje sa tak, že z anhydridu kyseliny jantárovej a/alebo maleinanhydridu, s výhodou v prostredí organického rozpúšťadla a alkylamínu o počte uhlíkových atómov v alkyle 1 až 20 sa vytvorí monoalkylamid a tento v ďalšom, s výhodou za prítomnosti organického rozpúšťadla, hydrogenuje na hydrogenačných katalyzátoroch pri teplote 60 až 280 °C a tlaku 0,1 až 30 MPa a vytvorený N-alkylpyrolidón sa z reakčného produktu izoluje neskonvertovaný monoalkylamid a prípadne rozpúšťadlo sa regeneruje a s výhodou recirkuluje.

Výhodou postupu podľa tohto vynálezu je široká dostupnosť východiskových surovín, pričom možno využiť aj vedľajšie produkty z výroby ftalanhydridu, ďalej skutočnosť, že možno pracovať pri pomerne nízkych tlakoch a dosahuje sa vysoká selektivita.

Ako východiskové suroviny sa používajú hlavne anhydridy kyseliny jantárovej a maleinovej, prípadne znečistené aj inými látkami, menej vhodné, ale použiteľné sú aj kyseliny maleinová a jantárová. Alkylamíny sa môžu použiť ako čisté látky, ale tiež zmesi alkylamínov.

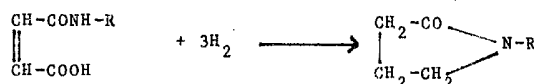
Hydrogenácia alkylamidov sa uskutočňuje na známych hydrogenačných katalyzátoroch na báze aspoň jedného z kovov alebo aspoň jednej zlúčeniny kovov I.b, II.b, VI.b, VII.b a VIII. skupiny periodického systému prvkov. K najvhodnejším však patria meďnato-zinčnaté a meďnato-zinčnato-chromité katalyzátory, ďalej Raney kobalt a Raney nikel, Raney meď, potom kysličníky kobaltu, meďi, niklu, samotné alebo na nosičoch, ďalej vzácne kovy, najmä na nosičoch.

Rozpúšťadlom môže byť akékoľvek organické rozpúšťadlo, ale najvhodnejšie je používať N-alkyl-2-pyrolidón alebo zmes N-alkyl-2-pyrolidónov, ktoré sú cieľom výroby, a reakčný produkt. V kontinuálnych výrobných postupoch sa najčastejšie tak, že sa začne používať príslušný alkyl-2-pyrolidón ako rozpúšťadlo a v ďalšom býva už rozpúšťadlom surový reakčný produkt. Proces sa môže uskutočňovať diskontinuálne, polokontinuálne, alebo kontinuálne.

Maleinanhydrid alebo anhydrid kyseliny jantárovej reakciou s alkylamínom reaguje za tvorby N-substituovaného amidu kyseliny maleinovej, resp. jantárovej,



ktorý sa v ďalšom hydrogenuje na N-alkylpyrolidón



Tak v prípade výroby N-metylpyrolidónu sa napr. pripravený N-metylmonoamid kyseliny maleinovej rozpustí v cieľovom produkte, t. j. v N-metylpyrolidóne. Týmto sa proces zjednoduší a vo fáze delenia je menej energeticky náročný. V prípade použitia iného rozpúšťadla pre N-substituovaný monoamid sa prihliada okrem rozpustnosti aj k možnosti dobrého oddelenia destiláciou alebo rektifikáciou.

#### P r í k l a d 1

Do rotačného autoklávu o objeme 0,5 dm<sup>3</sup> z nehrdzavejúcej ocele sa navážia 80 g N-metylmonoamidu kyseliny maleinovej, ktorý je rozpustený v 220 cm<sup>3</sup> N-metylpyrolidónu. Ďalej sa pridá 20 g meďnato-zinočnatého chromitého katalyzátora. Autokláv sa uzavrie, vzduch sa vytlačí vodíkom a s ním sa natlačí na tlak 12 MPa. Obsah autoklávu sa vyhreje na 120 °C a pri tejto teplote sa udržiava počas 1 h. V ďalšej fáze sa autokláv vyhreje na 250 °C. Pri tejto teplote sa udržiava ďalšie 3 h. Po vychladnutí autoklávu sa obsah analyzuje a delí. Výťažok N-metylpyrolidónu z N-metylmonoamidu kyseliny maleinovej je 92 %.

#### P r í k l a d 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že sa pracuje pri nižšom tlaku, tlak vodíku pri teplote miestnosti je len 6,0 MPa. Po skončení reakcie a schladnutí sa reakčný produkt izoluje a analyzuje. Výťažok N-metylpyrolidónu je 84 %.

#### P r í k l a d 3

Postupuje sa ako v príklade 1, len s tým, že sa pripravuje N-butylpyrolidón hydrogenáciou N-butylmonoamidu kyseliny jantárovej a ako hydrogenačný katalyzátor sa používa meďnato-zinočnatý katalyzátor pri teplote hydrogenácie 250 °C. Vyrobi sa N-butylpyrolidón vo výťažku 81 %.

#### P r í k l a d 4

Postup syntézy N-metylpyrolidónu sa uskutočňuje v prietochnom skrápanom reaktore s náplňou meďnato-zinočnatého katalyzátora. Roztok N-metylamidu kyseliny maleinovej v N-metylpyrolidóne sa do reaktora dávkuje v množstve 1,2 mólu.dm<sup>-3</sup>.kat.h<sup>-1</sup>. Teplota v reaktore sa udržiava pri teplote 240 °C a tlak je 7,0 MPa. Vodík recirkuluje cirkulačným kompresorom po oddelení od kvapalnej fázy a spotrebovaný podiel sa dopĺňa zo zásobníka čerstvého vodíka. Reakčný produkt sa delí a analyzuje chromatografiou kvapalina-plyn, pričom N-metylpyrolidón sa získava vo výťažku 78 %.

#### P r í k l a d 5

Do autoklávu o objeme 0,5 dm<sup>3</sup>, špecifikovaného v príklade 1, sa dá 100 g N-dodecylamidu kyseliny maleinovej, 100 g dodecyl-2-pyrolidónu, 1 g platino-réniového katalyzátora /0,2 % Pt a 0,1 % Re na gama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/, 6 g Raney meďi a 3 g Raney kobaľtu. Po odstránení vzduchu sa vovedie vodík a hydrogenácia sa uskutočňuje počas 4 hodín pri teplote 140 až 160 °C a pracovnom tlaku 14 až 16 MPa, udržovanom dotlačaním vodíka. Dosiahne sa výťažok 78 % N-dodecyl-2-pyrolidónu.

## P R E D M E T   V Ý N Á L E Z U

1. Spôsob výroby N-alkyl-2-pyrolidónu alebo zmesi N-alkyl-2-pyrolidónov s počtom uhlíkových atómov v alkyle 1 až 20 na báze monoalkylamidov kyseliny jantárovej a/alebo maleinovej, vyznačujúci sa tým, že z anhydridu kyseliny jantárovej a/alebo maleinanhydridu, s výhodou v prostredí organického rozpúšťadla a alkylamínu o počte uhlíkových atómov v alkyle 1 až 20 sa vytvorí monoalkylamid a tento sa v ďalšom, s výhodou za prítomnosti organického rozpúšťadla, hydrogenuje na hydrogenačných katalyzátoroch pri teplote 60 až 280 °C a tlaku 0,1 až 30 MPa a vytvorený N-alkylpyrolidón sa z reakčného produktu izoluje, neskonvertovaný monoalkylamid a prípadne rozpúšťadlo sa regeneruje a s výhodou recirkuluje.

2. Spôsob výroby N-alkyl-2-pyrolidónu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že rozpúšťadlom je N-alkyl-2-pyrolidón, ktorý je cieľom výroby alebo reakčný produkt.