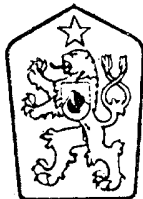


ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

231782
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 49/205

(22) Prihlášené 08 10 82
(21) (PV 7197-82)

(40) Zverejnené 14 05 84

(45) Vydané 15 12 86

(75)

Autor vynálezu

ŠIŠKA VLADIMÍR ing., PIEŠŤANY, POITZ BERNHARDT ing.,
KERTÉSZ JOZEF ing., HLOHOVEC

(54) Spôsob výroby metylvinylketónu

1

Vynález sa týka spôsobu výroby metylvinylketónu dehydratáciou 3-ketobutanolu v prostredí vriaceho vodného roztoku chloridu sodného a za prítomnosti koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej, kedy z reakčnej zmesi odchádza azeotropická zmes metylvinylketónu a vody. Možnosť kontinuálneho prevedenia postupu podľa vynálezu a regenerácie reakčného zbytku predurčuje uvedený spôsob k priemyselnému využitiu.

Metylvinylketón je dôležitým medziproduktom pri syntéze celého radu dôležitých chemických látok, ktoré majú uplatnenie nielen pri výrobe liečiv, ale i v chemickom priemysle.

Dôležitým uplatnením metylvinylketónu je výroba 3-metylpentén-(2)-in(4)-olu(1), jednej zo základných látok pri syntéze vitamínu A.

2

Vynález sa týka spôsobu výroby metylvinylketónu dehydratáciou 1-hydroxy-3-butanónu.

Je známých viac spôsobov výroby metylvinylketónu dehydratáciou 1-hydroxy-3-butanónu (ďalej 3-ketobutanolu). Dehydratácia 3-ketobutanolu sa prevádza vo vodnom prostredí za prítomnosti silných kyselín, pričom vznikajúci metylvinylketón odchádza z reaktora ako azeotropická zmes s vodou. Jednotlivé metódy sa od seba líšia hlavne druhom použitej kyseliny, usporiadaním aparatury, prípadne prítomnosťou ďalšej zložky v reakčnej zmesi. Ďalšou zložkou v reakčnej zmesi môže byť napr. chlorid sodný, chlorid amónny, resp. chloridy alkalickej zemin (NSR pat. zverej. spis číslo 2 052 782 a 2 111 723).

Dehydratáciu 3-ketobutanolu možno uskutočniť aj za zvýšeného tlaku v prítomnosti kyseliny sírovej a acetónu (NSR pat. zverej. spis 2 426 039). Nevýhodou všetkých doterajších spôsobov je, že všetky zložky vystupujúce z reakcie okrem hlavného produktu sa považujú za odpad, neriešia kontinuálny spôsob výroby a neriešia likvidáciu zbytkov po reakcii. Tieto zbytky obsahujú vždy určité malé množstvo metylvinylketónu, ktorý je veľmi toxický a preto sa musí z týchto zbytkov dodatočne a veľmi prácne odstraňovať.

Pri spôsobe prípravy metylvinylketónu podľa vynálezu sa postupuje tak, že 3-ketobutanol s obsahom vody maximálne 5 % hmot. sa postupne dávkuje do vriaceho roztoku chloridu sodného, vody a kyseliny chlorovodíkovej. Reakcia prebieha pri teplote varu reakčnej zmesi. Rýchlosť dávkovania 3-ketobutanolu sa rovná rýchlosti destilácie azeotropu metylvinylketón — voda. Po ukončení dávkovania 3-ketobutanolu sa ponechá reakčná zmes pri teplote varu ešte 2 hodiny, tým sa odstráni z reakčnej zmesi všetok metylvinylketón. Výťažok metylvinylketónu je 92 až 95 % teórie.

Roztok chloridu sodného, ktorý sa pri doteraz popísaných spôsoboch považoval za odpad, sa ponechá v reakčnej nádobe, pridá sa k nemu 1 až 1,5 hmot. dielu koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej a také množstvo tuhého chloridu sodného, aby na dne reaktora zostalo malé množstvo nerozpusteného chloridu sodného. Pri teplote varu zmesi sa začne dávkovať 3-ketobutanol. Získa sa ten istý výťažok metylvinylketónu ako v prvom prípade. Takto možno postup opakovať 5- až 9krát bez vplyvu na množstvo a kvalitu vyrábaného produktu.

Zbytok v reaktore, t. j. roztok chloridu sodného a polyméry po ukončení reakcie, už neobsahuje žiadny metylvinylketón, takže nie je potrebné odstraňovať túto toxicujúcu látku z odpadných látok.

Po viacnásobnom použití roztoku chloridu sodného sa nahromadia v reaktore polyméry, ktorých množstvo je závislé od čistoty použitého 3-ketobutanolu.

Polyméry nie sú miešateľné s roztokom chloridu sodného, preto je možné tieto dve zložky od seba oddeliť, polyméry rozpustiť v organickom rozpúšťadle, s výhodou v acetóne za tepla a likvidovať spálením. Roztok chloridu sodného sa po prípadnom dosýtení môže používať ďalej.

S výhodou možno pracovať v zdvojenom výrobnom zariadení, pracujúcom striedavo. V jednom reaktore prebieha regenerácia použitého roztoku chloridu sodného spočívajúca v odstránení polymérov a v druhom prebieha výroba metylvinylketónu, kontinuálnym dávkovaním 3-ketobutanolu do zmesi chloridu sodného, vody a koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej. Po nadávkovaní každých 200 hmot. dielov 3-ketobutanolu sa pridá do reaktora naraz 1,2 hmot. dielov koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej, po nadávkovaní každých 500 hmot. dielov 3-ketobutanolu sa pridá do reaktora naraz 20 hmot. dielov tuhého chloridu sodného. Po nadávkovaní celého množstva 1400 hmot. dielov ketobutanolu sa udržiava reakčná zmes za varu ešte 2 hodiny, čím sa odstráni z reakčného zbytku všetok metylvinylketón.

Uvedené príklady prevedenia ilustrujú spôsob prevedenia podľa vynálezu, v žiadnom prípade ho však neobmedzujú.

Príklad 1

Do sulfonačnej banky opatrenej deflegmátorom temperovaným na 80 °C, prestupníkom a chladičom, sa vleje 300 hmot. dielov vody, pridá sa 150 hmot. dielov chloridu sodného a 5 hmot. dielov koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej. Pod hladinu kvapaliny sa privádza dusík. Mechanické miešanie nie je potrebné. Obsah sulfonačnej banky sa začne vyhrievať a keď teplota v nej dosiahne 80 °C, začne sa postupne dávkovať 3-ketobutanol zahustený na max. obsah vody 5 %.

Množstvo 3-ketobutanolu má byť také, aby zodpovedalo 200 hmot. dielom čistého 3-ketobutanolu. Rýchlosť dávkovania je volená tak, aby sa celé množstvo pridalo za 2 hodiny. Zároveň s tým sa zachytáva do predlohy, v ktorej je predložený 1 hmot. diel hydrochinonu ako stabilizátor, zmes metylvinylketón—voda. Po skončení dávkovania sa nechá obsah sulfonačnej banky pri teplote varu ešte 2 hodiny. V predlohe sa zachytí 170 až 175 hmot. dielov zmesi metylvinylketón—voda, ktorá obsahuje 145 až 155 hmot. dielov čistého metylvinylketónu (výťažok 92 až 95 % teórie).

Roztok chloridu sodného sa nechá v sulfonačnej banke, pridá sa 1 hmot. diel koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej a za prebublávania dusíka začne sa opäť dávkovať 200 hmot. dielov 3-ketobutanolu. V predlohe sa zachytáva zmes metylvinylketón—voda v takom istom množstve a v tej istej

kvalite ako sa uvádza v predošlom odstavci.

Tento postup bol zopakovaný ešte 7-krát s tým rozdielom, že pri piatom, siedmom a deviatom zopakovaní postupu sa zo sulfónačnej banky odstránila taká časť roztoku, aby sa dosiahlo pôvodného objemu kvapaliny a pridalo sa vždy po 20 hmot. dielov tuhého chloridu sodného. Výťažky čo do množstva a kvality produktu zostali také isté ako v prvom prípade.

Z roztoku chloridu sodného sa potom oddeľia polyméry, rozpustia sa v organickom rozpúšťadle, prednostne v acetóne za tepla a zlikvidujú sa spálením. Roztok chloridu sodného je znovu použiteľný do reakcie, resp. sa vymení za čerstvý.

Príklad 2

Používa sa zdvojené zariadenie popísané v príklade 1.

Prevedenie sa líši od prevedenia príkladu 1 v tom, že do sulfónačnej banky sa súvisle dávkuje také množstvo 3-ketobutanolu, ktoré zodpovedá 1400 hmot. dielom čistého 3-ketobutanolu. Použitý 3-ketobutanol musí byť zahustený na obsah vody 3 až 5 %

hmot. Dávkovanie sa prevádza súvisle v priebehu 21 hodín. Po pridaní každých 200 hmot. dielov čistého 3-ketobutanolu sa naraz pridá 1 hmotnostný diel koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej a po pridaní každých 500 hmot. dielov čistého 3-ketobutanolu pridá sa naraz 20 hmot. dielov tuhého chloridu sodného. Nepretržite je odoberaný azeotrop metylvinylketón—voda, ktorý sa získa sumárne v takom množstve, ktoré zodpovedá 90 až 94 % teórie vzhľadom na 3-ketobutanol. Po spotrebovaní uvedeného množstva 3-ketobutanolu sa uvedie do činnosti druhý reaktor a to takým istým postupom ako prvý reaktor.

Obsah prvého reaktora sa nechá ešte 2 hodiny pri teplote varu, potom sa nechá vychladnúť, oddelia sa polyméry a rozpustia sa za tepla v 200 hmot. dieloch acetónu a likvidujú sa spálením.

Z vodného roztoku chloridu sodného sa časť vypustí ako odpad, do ostatného sa pridá toľko tuhého chloridu sodného, aby časť NaCl zostala nerozpustená, potom sa pridá 5 hmot. dielov koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej. Tým je prvý reaktor pripravený k ďalšej práci.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby metylvinylketónu dehydratáciou 3-ketobutanolu v prostredí vriaceho vodného roztoku chloridu sodného a kyseliny chlorovodíkovej, vyznačený tým, že sa 3-ketobutanol s obsahom vody do 5 % hmot. dávkuje rýchlosťou 200 dielov hmot. za dve hodiny bez mechanického miešania za varu a prebublávania dusíkom do zmesi 150 dielov hmot. tuhého chloridu sodného, 300 dielov hmot. vody a 5 až 6 dielov hmot. koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej, pričom sa po pridaní každých 200 dielov hmot. čistého 3-ketobutanolu naraz pridá 1 diel hmot. koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej a po pridaní každých 500 dielov hmot. čistého 3-ketobutanolu sa naraz pridá 20 dielov hmot. tuhého chloridu sodného, až do priadnia 1400 dielov hmot. 3-ketobutanolu celkove, potom sa nechá zmes pri teplote varu reakčnej zmesi 2 hodiny, pričom sa stále odoberá azeotropická zmes metylvinylketónu a vody s výťažkom 92 až

95 % teórie vzhľadom na 3-ketobutanol, s možnosťou regenerácie roztoku chloridu sodného po prevedení reakcie a zdvojenia zariadenia na prípravu 3-ketobutanolu a regeneráciu roztoku chloridu sodného súčasne.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačený tým, že roztok chloridu sodného po ukončení pridávania celého množstva 3-ketobutanolu sa nechá pri teplote varu 2 hodiny pre odstránenie posledných zvyškov metylvinylketónu a po vychladnutí roztoku sa vzniknuté polyméry oddelia od roztoku, za tepla sa rozpustia v 200 dieloch hmot. organického rozpúšťadla, s výhodou acetónu a spália sa.

3. Spôsob podľa bodu 1, vyznačený tým, že sa použije zdvojené zariadenie, pričom v prvom reaktore sa prevádza dehydratácia 3-ketobutanolu a v druhom reaktore regenerácia použitého roztoku chloridu sodného a obidva tieto reaktory pracujú súčasne s možnosťou ich vzájomného prepojenia.