



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 88384

(13) C2

(51) МПК (2009)

B01J 19/26

C07C 51/00

C07C 51/54

B01J 12/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) РЕАКТОР ЦМУРА ДЛЯ БЕЗПЕРЕРВНОГО АЦИЛЮВАННЯ У ПАРОГАЗОВІЙ ФАЗІ

1

2

(21) а200800463

(22) 14.01.2008

(24) 12.10.2009

(46) 12.10.2009, Бюл.№ 19, 2009 р.

(72) ЦМУР ЮРІЙ ЮРІЙОВИЧ

(73) ЦМУР ЮРІЙ ЮРІЙОВИЧ

(56) Смоланка И.В., Цмур Ю.Ю., Маркин Ф.Е.//Ж. Прикладной химии. Т. 45, №11, 1972. С. 2607

SU 187769, А, 20.10.1966

SU 373270, А, 12.03.1973

SU 1145017, А, 15.03.1985

GB 1256833, А, 15.12.1971

GB 1453765, А, 27.10.1976

(57) Реактор для непрерывного ацилирования кетеном и його гомологами аминів, спиртів, карбоновых кислот у парогазовій фазі, який **відрізняється** тим, що містить реакційний об'єм з підводами для реакційних компонентів, розпилювачами паро- і газоподібних реакційних компонентів, сорочкою з теплоносієм, сифоном для відводу продуктів реакції.

Винахід відноситься до області конструкції нового хімічного реактора "Реактор Цмура" для безперервного ацилювання у парогазовій фазі кетеном і його гомологами аминів, спиртів, карбоновых кислот. Продукти реакції (діалкілацетаміди, алкілацетати, ангідриди карбоновых кислот) використовуються у хімічній промисловості.

Прототипом вибрана конструкція реактора для ацилювання кетеном диметиламіну [И.В.Смоланка, Ю.Ю.Цмур, Ф.Е.Маркин. Получение диметилацетамида. //ЖПХ, - 1972, - №11, - С.2006-2008].

Проте описаний реактор придатний для ацилювання кетеном низькомолекулярних компонентів реакції, наприклад, диметиламіну або діетиламіну [А.С № 183731, - 1966, -БИ № 14. Способ получения диме-тилацетамида; АС № 187769, - 1966, - БИ № 21. Способ получения диэтилацетамида.] і в тих випадках, коли такі процеси проявляють високий позитивний тепловий ефект. Для ацилювання кетеном і його гомологами з вищою молекулярною масою аминів та тим більше карбоновых кислот і спиртів, в реакціях яких низький екзотермічний ефект вищеприведений реактор непридатний, особливо для промислового використання [А.С № 373270, - 1973, - БИ № 14. Способ получения моно- или N,N - замещенных амидов карбоновых кислот с числом атомов углерода 3.].

З метою забезпечення безперервності, інтенсифікації і спрощення процесів ацилювання кете-

ном і його гомологами у парогазовій фазі аминів, спиртів, карбоновых кислот, максимальної конверсії компонентів ацилювання, підвищення виходів, очищення і поліпшення якості цільових продуктів запропонована конструкція нового хімічного реактора, який може бути використаний у хімічній промисловості, у вигляді циліндра - реакційного об'єму з двома підводами для компонентів реакції, сифона для виводу продуктів реакції.

Реактор (Фіг.1): 1 - отвір вводу парів із випарника компонентів ацилювання; 2 - патрубки розпилювання парів аминів, спиртів, кислот; 3 - трубка підводу і розпилювання кетена і його гомологів; 4 - активний реакційний об'єм; 5 - реакційний об'єм; 6 - сифон відводу продукту-сирцю; 7 - отвір виводу через додатковий холодильник неконденсованих продуктів реакції; 8 - сорочка теплоносія; 9 - штуцер вводу теплоносія; 10 - штуцер виводу теплоносія; 11 - патрон для термометра (термопар).

Приклад 1. Синтез N-піперидилацетаміду.

Нижню частину 1 реактора (Фіг.1) з'єднують з випарником - тритубусовою колбою, в одному трубусовому отворі розміщують краплинну лійку для безперервної подачі піперидину ( $T_{\text{кип.}}$  105-107°C), в інший отвір - термометр. Пари піперидину через розпилювач 2 надходять в активний реакційний об'єм 4, в який одночасно через розпилювач 3 подають кетен. За рахунок оптимального співвідношення компонентів реакції (піперидин-кетен = 1 моль : 1.2 моль) температура в активному реак-

(13) C2

(11) 88384

(19) UA

ційному об'ємі 4 досягає 165-170°C. Для стабілізації температурного режиму в сорочці 8 постійно циркулює (термостат) гліцерин з температурою 160-180°C. Проходить інтенсивний синтез N-піперидилацетаміду-сирцю, який відводять через сифон 6. Пари реакційної суміші через реакційний об'єм 5 поступають у верхню частину 7 реактора, що з'єднаний з холодильником, в якому проходить остаточне вловлювання парів компонентів реакції і відокремлення неконденсованих газів. Очистку N-піперидилацетаміду-сирцю (вихід 88-92% ) проводили додаванням до 100 мл сирцю 3-3.5 г фосфорного ангідриду та кип'ятили 3-5 хвилин. Ректифікували (14чт).  $T_{\text{кип.}}$  227-229°C.

Знайдено:  $n_D^{20}$  1.4786;  $d_4^{20}$  1.0016;  $MR_D$  35.93; %N 11.22.

Вираховано  $C_7H_{13}O$  : 36.27; % N 11.02.

N-піперидилацетамід - безбарвна рідина зі специфічним запахом, розчинна в органічних розчинниках і нерозчинна у воді.

Приклад 2. Синтез N-морфолінацетаміду.

Проводили аналогічно прикладу 1. Пари морфоліну ( $T_{\text{кип.}}$  128-130°C) і кетен подавали в активний реакційний об'єм 4 (морфолін-кетен = 1 моль : 1.2 моль), в якому підтримували 140-150°C циркуляцією гліцерину (термостат 145-150°C) в сорочці 8 реактора. Очистку N-морфолінацетаміду-сирцю (вихід 86-90%) проводили так, як і N-піперидилацетаміду (приклад 1).

$T_{\text{кип.}}$  88-90°C / 1 мм рт. ст.;  $n_D^{20}$  1.4310.

Літ. дані:  $T_{\text{кип.}}$  89°C / 1 мм рт. ст.;  $n_D^{20}$  1.4337.

N - морфолінацетамід - безбарвна рідина зі специфічним аміним запахом, розчинна в органічних розчинниках і нерозчинна у воді.

Дослідження показали, що ацилюванням кетеном морфоліну в рідкій фазі (без розчинника і в бензолі 1 : 20) поряд з N - морфоліноацетамідом утворюється до 8% N-морфолінамідооцтової кислоти з  $T_{\text{пл.}}$  110-112°C (етанол) за рахунок ацилювання дикетеном (димеризація в цих умовах кетену) морфоліну.

Знайдено: % N 9.18.

Вираховано  $C_8H_{13}NO_2$  : % N 9.03.

Приклад 3. Синтез N,N-дигептилацетаміду.

Проводили аналогічно прикладу 1. Пари дигептиламіну ( $T_{\text{кип.}}$  130-140°C / 10 мм рт. ст.) і кетен

подавали в активний реакційний об'єм 4 (Фіг.1) (дигептиламін-кетен = 1 моль : 1.2 моль), в якому підтримували 245-260°C циркуляцією (термостат) гліцерину в сорочці 8 реактора з температурою 250-265°C. Очистку N,N-дигептилацетаміду проводили так, як і N-піперидилацетаміду (приклад 1).  $T_{\text{кип.}}$  244-246°C / 0.1 мм рт. ст.

Знайдено:  $n_D^{20}$  1.4539;  $d_4^{20}$  0.8684;  $MR_D$  79.50; % N 5.52.

Вираховано  $C_{16}H_{33}NO$  :  $MR_D$  80.03; % N 5.49.

Масляниста безбарвна рідина, розчинна в органічних розчинниках, нерозчинна у воді.

Дослідження показали, що ацилювання кетеном дигептиламіну в рідкій фазі (без розчинника і в бензолі 1 : 20) поряд з N,N-дигептилацетамідом утворюється до 10% N,N-дигептиламідооцтової кислоти.  $T_{\text{кип.}}$  165-167°C / 0.1 мм рт. ст.

Знайдено:  $n_D^{20}$  1.4526;  $d_4^{20}$  0.8863;  $MR_D$  90.49; %N 4.82.

Вираховано  $C_{18}H_{35}NO_2$  :  $MR_D$  89.29; %N 4.71.

Приклад 4. Синтез н-бутил ацетату.

Проводили аналогічно прикладу 1. Пари н-бутилового спирту ( $T_{\text{кип.}}$  116-118°C) і кетену подавали в активний реакційний об'єм 4 (Фіг.1) (н-бутиловий спирт-кетен = 1 моль : 1.2 моль), в якому підтримували температуру 130-138 °C циркуляцією (термостат) гліцерину (135-145°C) в сорочці 8 реактора, н-бутилацетат-сирець (90-94%) ректифікують -  $T_{\text{кип.}}$  124-126°C;  $n_D^{20}$  1.3960. Літ.

дані:  $T_{\text{кип.}}$  123-125 °C (760мм рт. ст.).

Приклад 5. Синтез оцтової кислоти.

Проводили аналогічно прикладу 1. Пари оцтової кислоти ( $T_{\text{кип.}}$  117-119 °C) і кетен подають в активний реакційний об'єм 4 (Фіг.1) (оцтова кислота-кетен = 1 моль : 1.2 моль), в якому підтримують температуру 140-145°C циркуляцією (термостат) гліцерину (145-155°C) в сорочці 8 реактора. Повторною ректифікацією оцтової ангідриду-сирцю (вихід 90-95 %) ідентифікували оцтовий ангідрид -  $T_{\text{кип.}}$  139-142°C;  $n_D^{20}$  1.3910;  $d_4^{20}$  1.0795. Літ. дані:

$T_{\text{кип.}}$  140 °C;  $n_D^{20}$  1.3904 (760 мм рт. ст.).

