



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

для служебного пользования экз 05.965

(19) **SU** (11) **1621451** **A1**

(51)5 C 07 D 231/12

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4678455/04

(22) 11.04.89

(71) Государственный научно-исследовательский институт метанола и продуктов органического синтеза с опытным заводом

(72) Р.Я.Муший, В.И.Серая,
В.И.Ставри, В.А.Дубровская,
Л.С.Лахманчук и Ю.Н.Киселев

(53) 547.772.07(088.8)

(56) Авторское свидетельство СССР
№ 334808, кл. C 07 C 7/10, 1970
(непублик.).

Мошкович Ф.Б., Муший Р.Я. Взрывные свойства высших ацетиленов. Н-1 ВХО 12, № 3, 318, 1967.

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения 3(5)-метилпиразола, который используется в синтезе ингибиторов нитрификации азотных удобрений, сорбентов благородных металлов, лекарственных препаратов.

Целью изобретения является повышение выхода целевого продукта и обеспечение взрывобезопасности процесса по сравнению с известным способом получения, заключающимся в том, что диацетилен из диацетиленсодержащих газов, абсорбированный селективным растворителем, подвергают взаимодействию с гидразином, взятым в количестве 1-3 моля на 1 моль диацетилена при 30-60°C.

2-91

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 3(5)-МЕТИЛПИРАЗОЛА

(57) Изобретение относится к гетероциклическим соединениям, в частности к получению 3(5)-метилпиразола, который используется в синтезе ингибиторов нитрификации азотных удобрений, сорбентов благородных металлов, лекарственных препаратов. Цель - повышение выхода целевого продукта и обеспечение взрывобезопасности процесса. Получение ведут реакцией избытка гидразина с диацетиленом при массовом соотношении (3,1-5,0):1 90-100°C под давлением 2-5 ати. Гидразингидрат подают в куб абсорбера, орошаемого реакционной смесью, содержащей 5-10 мас.% воды.

Поставленная цель достигается взаимодействием гидразингидрата, подаваемого в куб абсорбера, орошаемого реакционной смесью содержащей 5-10 мас.% воды, с диацетиленом, абсорбированным из диацетиленсодержащих газов, при 90-100°C под давлением 2-5 ати при соотношении гидразина и диацетилена (3,1-5,0):1.

Пример 1 (по прототипу). Под давлением 1,5 ати топливный (диацетиленсодержащий) газ направляют в абсорбер. В абсорбере диацетилен извлекают путем абсорбции его смесью N-метилпирролидона и 3(5)-метилпиразола (80:20 об.%) до остаточного содержания диацетилена менее 0,0001 об.%.
1

(19) **SU** (11) **1621451** **A1**

Расход газа $10 \text{ м}^3/\text{ч}$. Содержание диацетиленов 5,359 об. %.

Раствор диацетиленов направляют в реактор, куда также подают гидразин-гидрат с содержанием гидразина 40–70 мас. % в количестве 2 моля на 1 моль растворенного диацетилена. Раствор в реакторе выдерживают в течение 1 ч при $50\text{--}60^\circ\text{C}$.

После реактора реакционную смесь направляют в ректификационную колонну, в которой из реакционного раствора удаляют избыток гидразина.

Гидразин из ректификационной колонны направляют на вход реактора.

Смесь N-метилпирролидона и 3(5)-метилпиразола из куба ректификационной колонны через холодильник направляют в сборник растворителя, затем на абсорбцию диацетилена. Избыточный растворитель, образующийся в результате накопления 3(5)-метилпиразола в системе, выводят из сборника и разделяют на составные компоненты.

Выход 3(5)-метилпиразола составляет 78,6% в пересчете на растворенный диацетилен.

Пример 2. Реакционную смесь состава, мас. %:

Ацетилен	0,008
Метилацетилен	0,118
Винилацетилен	0,304
Диацетилен	0,026 (0,0005 кмоль/ч)
Бензол	1,887
Тяжелые углеводороды	0,690
Смола	0,879
Гидразин	1,786
3(5)-метилпиразол	87,096
Стирол	0,118
Фенилацетилен	
Вода	7,088
Всего	100,00

содержанием воды 7,0 мас. % подают в орошение абсорбера со скоростью 98 л/ч . Содержание гидразина в реакционной смеси 1,786 мас. %, что соответствует $1,75 \text{ кг/ч}$ или $0,0547 \text{ кмоль/ч}$. Плотность реакционной смеси $1,0 \text{ г/см}^3$.

Под нижнюю тарелку абсорбера направляют диацетиленосодержащий газ с содержанием диацетилена 7,265 об. % что соответствует $1,32 \text{ кг/ч}$ или $0,0264 \text{ кмоль/ч}$. Расход газа $8,14 \text{ м}^3/\text{ч}$. Температура абсорбции 20°C .

На выходе из абсорбера газ содержит 0,246 об. % диацетилена, что соответствует $0,04014 \text{ кг/ч}$ или $0,0008 \text{ кмоль/ч}$.

Поглотилось раствором диацетилена $1,307 \text{ кг/ч}$, что соответствует $0,02614 \text{ кмоль/ч}$.

В куб абсорбера подают гидразин-гидрат $1,911 \text{ кг/ч}$, что соответствует $0,0381 \text{ кмоль/ч}$ гидразина.

Всего в куб абсорбера подают гидразина, кмоль/ч:

$$0,0547 + 0,0382 = 0,0929.$$

Молярное соотношение гидразина и диацетилена в растворе (кмоль/кмоль) $0,0929:0,02614=3,55$.

Далее реакционную смесь направляют в подогреватели и в реактор.

В первом подогревателе реакционную смесь нагревают до 60°C за счет тепла реакционной смеси, выходящей из реактора. Во втором подогревателе реакционную смесь подогревают паром до 90°C и подают в реактор, где температура 94°C .

Давление в реакторе 4 атм. Выход 3(5)-метилпиразола $1,87 \text{ кг}$ (87,2% в пересчете на растворенный диацетилен). Время реакции 56 мин.

Пример 3. Опыт проводят, как описано в примере 2. Температура абсорбции диацетилена 30°C . Содержание воды в реакционной смеси 5 мас. %. Выход 3(5)-метилпиразола $1,89 \text{ кг}$ (88 мас. %) в пересчете на растворенный диацетилен. Время реакции 56 мин.

Пример 4. Опыт проводят, как описано в примере 2. Температура абсорбции диацетилена 10°C . Содержание воды в реакционной смеси 10 мас. %. Выход 3(5)-метилпиразола $1,8 \text{ кг}$ (83,9 мас. %). Время реакции 60 мин.

Пример 5. Опыт проводят, как описано в примере 2. Содержание воды в реакционной смеси 4 мас. %. Выход 3(5)-метилпиразола $1,89 \text{ кг}$ (88 мас. % в пересчете на растворенный диацетилен). Уменьшение содержания воды в орошаемой реакционной смеси увеличивает выход продукта, однако из-за более сложного процесса ректификации и дополнительного расхода товарного продукта при возврате его в систему ограничиваются 5 мас. %.

Время реакции 55 мин.

Пример 6. Опыт проводят, как описано в примере 2. Содержание воды в реакционной смеси 12 мас. %. Выход

3(5)-метилпиразола 1,66 кг (77,4 мас.% в пересчете на растворенный диацетилен). Время реакции 60 мин.

Пример 7. Опыт проводят, как описано в примере 2. Температура в реакторе 90°C. Выход 3(5)-метилпиразола 1,75 кг (81,5 мас.% в пересчете на растворенный диацетилен). Время реакции 60 мин.

Пример 8. Опыт проводят, как описано в примере 2. Температура в реакторе 100°C. Выход 3(5)-метилпиразола 1,87 кг (87,1 мас.% в пересчете на растворенный диацетилен). Время реакции 45 мин.

Пример 9. Опыт проводят, как описано в примере 2. Температура в реакторе 85°C. Выход 3(5)-метилпиразола 1,6 кг, что соответствует 74,5 мас.% в пересчете на растворенный диацетилен. Время реакции 90 мин.

Пример 10. Опыт проводят, как описано в примере 2. Температура в реакторе 105°C. Выход 3(5)-метилпиразола 1,65 кг, что соответствует 76,9 мас.% в пересчете на растворенный диацетилен. Время реакции 31 мин. В реакционной смеси при этой температуре наблюдается увеличение содержания смолы.

Пример 11. Опыт проводят, как описано в примере 2. Количество гидразина в реакционной смеси на выходе из абсорбера составляет 3,1 моля на 1 моль диацетилена. Выход 3(5)-метилпиразола 1,8 кг (83,9 мас.% в пересчете на растворенный диацетилен). Время реакции 60 мин.

Пример 12. Опыт проводят, как описано в примере 2. Количество гидразина в реакционной смеси на выходе из абсорбера составляет 5 молей на 1 моль диацетилена. Выход 3(5)-метилпиразола 1,89 кг (88,1 мас.% в пересчете на растворенный диацетилен). Время реакции 36 мин.

Пример 13. Опыт проводят, как описано в примере 2. Количество гидразина в реакционной смеси на выходе из абсорбера составляет 2 моля на 1 моль диацетилена. Выход 3(5)-метилпиразола 1,6 кг (74,6 мас.% в пересчете на растворенный диацетилен). Время реакции 92 мин.

Пример 14. Опыт проводят, как описано в примере 2. Количество гидразина в реакционной смеси на выходе из

абсорбера 5,8 молей на 1 моль диацетилена. Выход 3(5)-метилпиразола составил 1,88 кг (87,6 мас.% в пересчете на растворенный диацетилен). Время реакции 31 мин. Несмотря на достаточно высокий выход в системе наблюдается накопление воды в реакционной смеси, потери гидразина с отработанным диацетиленосодержащим газом и в узле ректификации.

Пример 15. Опыт проводят как описано в примере 2. Давление в реакторе составляет 2 ати. Содержание диацетилена в реакционной смеси на выходе из реактора 0,03 мас.%. Выход 3(5)-метилпиразола 1,88 кг (87,6 мас.% в пересчете на растворенный диацетилен). Время реакции 60 мин.

Пример 16. Опыт проводят, как описано в примере 2. Давление в реакторе 5 ати. Диацетилен отсутствует в реакционной смеси на выходе из реактора. Выход 3(5)-метилпиразола 1,89 кг (88,1 мас.% в пересчете на растворенный диацетилен). Время реакции 60 мин.

Пример 17. Опыт проводят, как описано в примере 2. Давление в реакторе 1 ати. Содержание диацетилена в реакционной смеси на выходе из реактора 0,3 мас.%. Выход 3(5)-метилпиразола 1,66 кг (77,3 мас.% в пересчете на растворенный диацетилен). Время реакции 60 мин.

Пример 18. Опыт, проводят, как описано в примере 2. Давление в реакторе составляет 6 ати. Диацетилен в реакционной смеси на выходе из реактора не обнаружен. Выход 3(5)-метилпиразола 1,89 кг (88,1 мас.% в пересчете на растворенный диацетилен), как и в примере 16. Следовательно, поддерживать давление в реакторе выше 5 ати нецелесообразно.

Содержание воды в орошаемой реакционной смеси не должно превышать 10 мас.%, так как абсорбционная способность сильно обводненной смеси по отношению к диацетилену снижается. Кроме того, присутствие большого количества воды в растворителе затрудняет циклизацию промежуточных продуктов до 3(5)-метилпиразола. Содержание воды 5 мас.% обеспечивает достаточный выход целевого продукта и абсорбцию диацетилена на 97-98%, что удовлетворяет данный процесс.

Поддержание воды в орошаемой реакционной смеси на уровне 5-10 мас. % обеспечивается возвратом в систему готового товарного продукта.

Проведение синтеза 3(5)-метилпиразола при температуре ниже 90°C приводит к увеличению времени реакции, при температуре выше 100°C идет осмоление реакционной смеси.

Количество гидразина составляет 3,1-5 молей на 1 моль диацетилена, так как при избытке гидразина менее 3,1 моля по кинетическим данным наблюдается увеличение времени реакции, а увеличение избытка гидразина более 5 молей затрудняет выделение целевого продукта из-за большего содержания воды, поступающей с гидразингидратом, а также к увеличению потерь гидразина.

Особенностью предлагаемого способа является то, что гидразингидрат подают в куб абсорбера, где уже при комнатной температуре происходит связывание диацетилена гидразином, а синтез 3(5)-метилпиразола проводят под давлением 2-5 ати, т.е. давлением, которое препятствует десорбции диацетилена и образованию в нагретом реакторе диацетиленсодержащей взрывоопасной парогазовой фазы.

Взрывобезопасность переработки растворов диацетилена обеспечивается двумя факторами: использование растворов, содержащих не более 1-2 мас. % диацетилена, что исключает возможность взрывного распада раствора; установлением в реакторе давления (2-5 ати), исключающего возможность выделения газообразного диацетилена

в реакторе при температурах 80-100°C, т.е. выше температуры абсорбции (5-20°C). Это достигается установкой специального регулятора давления и блокировок.

Избыток гидразина (3,1-5 молей) на 1 моль диацетилена приводит к увеличению выхода 3(5)-метилпиразола по гидразину до 95-97% от теоретического. Реакционная смесь циркулирует в системе абсорбер - реактор, а избыток выводится на выделение товарного 3(5)-метилпиразола и гидразингидрата, возвращаемого в узел синтеза.

Кроме того, повышение избытка гидразина в растворе способствует увеличению скорости бимолекулярной реакции взаимодействия диацетилена с гидразином. Это наряду с повышением температуры синтеза до 90-100°C позволяет уменьшить габариты реактора и улучшить в целом технико-экономические показатели процесса.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения 3(5)-метилпиразола взаимодействием избытка гидразина с диацетиленом, абсорбированным селективным растворителем из диацетиленсодержащих газов при нагревании, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода целевого продукта и обеспечения взрывобезопасности процесса, гидразингидрат подают в куб абсорбера, орошаемого реакционной смесью, содержащей 5-10 мас. % воды, и процесс проводят при температуре 90-100°C под давлением 2-5 ати при соотношении гидразина и диацетилена (3,1-5,0):1.

Составитель А. Свиридова

Редактор М. Самерханова

Техред Л. Олийник

Корректор Т. Палий

Заказ 219/ДСП

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101