



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0034185

(51)⁷ C07D 211/02; C07D 211/74

(13) B

(21) 1-2019-06878

(22) 06/12/2019

(30) 18210919.9 07/12/2018 EP

(45) 26/12/2022 417

(43) 25/06/2020 387ASC

(73) Evonik Operations GmbH (DE)

Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen, Germany

(72) Katharina Minke (DE); Julia Rieb (DE); Manfred Neumann (DE).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ TRIAXETON AMIN

(57) Sáng chế đề cập tới phương pháp điều chế triaxeton amin. Phương pháp này bao gồm bước xử lý sản phẩm thô thu được từ quá trình tổng hợp triaxeton amin, nhằm làm tăng lượng hợp chất dễ phản ứng với amoniac. Phương pháp này cho phép tái sử dụng có hiệu quả các sản phẩm phụ đã được tạo ra trong quá trình tổng hợp triaxeton amin.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế triaxeton amin. Phương pháp này bao gồm bước xử lý sản phẩm thô từ quá trình điều chế triaxeton amin, nhằm làm gia tăng hàm lượng hợp chất dễ phản ứng với amoniac. Phương pháp này cho phép tái sử dụng có hiệu quả các sản phẩm phụ được tạo thành trong quá trình tổng hợp triaxeton amin.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Triaxeton amin (2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidinon; số hiệu CAS: 826-36-8; dưới đây gọi là "TAA") là một hóa chất trung gian quan trọng được dùng để tổng hợp nhiều sản phẩm thứ cấp, ví dụ, chất ổn định quang (chất ổn định quang chứa amin bị án ngữ - (hindered amin light stabilizers - HALS), chất oxy hóa và chất điều tiết quá trình polyme hóa (ví dụ, gốc nitroxyl).

Việc điều chế triaxeton amin từ axeton và amoniac đã được thực hiện bằng nhiều phương pháp khác nhau. Các phương pháp này bao gồm phương pháp điều chế TAA trực tiếp (một giai đoạn) từ các chất phản ứng, ví dụ, được mô tả trong DE 24 29 937 A1, US 4,536,581 A, JPS54-88275 A hoặc trong tạp chí Zeitschrift für Naturforschung 1976, 328 - 337 và 339 - 345, và phương pháp điều chế gián tiếp (hai giai đoạn) thông qua axetonin (2,2,4,4,6-pentametyl-1,2,5,6-tetrahydropyrimidin), ví dụ, được mô tả trong DE 24 29 935 A1 hoặc DE 24 29 936 A1 hoặc thông qua phoron (2,6-đimetyl-2,5-heptadien-4-on), ví dụ, được mô tả trong DE 2 352 127 A1. Trong phương pháp tổng hợp TAA hai giai đoạn thông qua axetonin, đầu tiên, axetonin được tạo ra từ axeton và amoniac, và sau đó được cho phản ứng tiếp ở bước tiếp theo với việc tách lấy một đương lượng amoniac để tạo ra TAA. Tuy nhiên, trong phương pháp tổng hợp thông qua axetonin, trong khi cả hai hợp chất (TAA và axetonin) luôn được tạo ra một cách đồng thời, việc tạo ra axetonin về mặt động lực dù sao cũng đặc biệt thuận lợi hơn so với việc tạo ra TAA. Trong phương pháp tổng hợp TAA "một giai đoạn", không chỉ có axetonin được tách ra.

Về cơ bản, việc điều chế TAA có thể được thực hiện dưới tác dụng của cả chất xúc tác đồng thể (chủ yếu bằng muối amoni) lẫn chất xúc tác dị thể (ví dụ, trên chất trao đổi ion có tính axit).

Hầu hết các giải pháp kỹ thuật đã biết đều đề cập tới các phản ứng có xúc tác đồng thể. Trong trường hợp này, các chất xúc tác thường được đề cập phổ biến nhất là canxi clorua (ví dụ, trong tạp chí Chemical Industries 2003, 89, 559-564; Zeitschrift für Naturforschung 1976, 328 - 337 và 338 - 345), amoni clorua (ví dụ, trong JP 2003-206277 A; JP 2001-31651 A; JPH4-154762 A) và các dẫn xuất của hydrazin (ví dụ, trong JPS54-88275 A, JPS54-112873 A). Tuy nhiên, có nhiều vấn đề nảy sinh khi sử dụng các chất xúc tác này. Ví dụ, việc sử dụng canxi clorua có nhược điểm là phản ứng được thực hiện rất chậm. Trong trường hợp sử dụng amoni clorua, tuy tốc độ phản ứng nhanh hơn nhưng clorua được sử dụng lại có tính ăn mòn cao đối với thép. Mặt khác, các dẫn xuất của hydrazin lại có độ độc rất cao.

Trái lại, các phản ứng có chất xúc tác dị thể đã được mô tả, ví dụ, trong DE 28 07 172 A1 và CN 103224465 A.

Nói chung, TAA thường được điều chế trong môi trường trong đó axeton có mặt với một lượng dư lớn và đóng vai trò vừa là chất phản ứng vừa là dung môi. Do đó, khi kết thúc phản ứng, sản phẩm thô được tạo ra ngoài TAA, còn chứa một lượng lớn axeton, amoniac không phản ứng, nước được tạo thành do ngưng tụ và, chất xúc tác trong các phương pháp có xúc tác đồng thể. Ngoài ra, các hợp phần thứ cấp khác cũng có mặt, ví dụ, các sản phẩm ngưng tụ dạng không vòng (ví dụ, rượu điaxeton, điaxeton amin, mesityl oxit, phoron, v.v.), các sản phẩm ngưng tụ dạng vòng [ví dụ, axetonin, 2,2,4,6-tetrametyl-2,3-dihydropyridin (dưới đây gọi là TMDH pyridin)] hoặc các sản phẩm ngưng tụ có khối lượng phân tử cao hơn ("thành phần có nhiệt độ sôi cao").

Về phần mình, một số sản phẩm cộng và ngưng tụ không vòng (ví dụ, rượu điaxeton [4-hydroxy-4-methylpentan-2-on], điaxeton amin [4-amino-4-methylpentan-2-on], mesityl oxit [4-methylpent-3-en-2-on], phoron, v.v.) có thể tham gia phản ứng thay vì axeton là chất phản ứng với amoniac để tạo TAA, ví dụ, trong các phương pháp với dòng tái chế nội quy trình (DE 28 07 172 A1).

Ngoài ra, các tài liệu kỹ thuật đã biết cũng mô tả phương pháp tổng hợp TAA từ axeton cũng như các sản phẩm ngưng tụ axeton.

CN 108383704 A mô tả việc sử dụng theo mẻ các sản phẩm phụ đã được tạo thành khi tổng hợp TAA để điều chế axeton, mà sau đó có thể được dùng làm nguyên liệu ban đầu. Trong trường hợp này, nước được bổ sung vào hỗn hợp sản phẩm phụ với sự có mặt của chất xúc tác và các sản phẩm phụ được phân giải.

CN 108484483 A mô tả phương pháp kết hợp giữa phương pháp chưng cất và phương pháp kết tinh để tinh chế TAA.

CN 108383776 A mô tả việc tách lấy và tái sử dụng các sản phẩm phụ mà được tạo ra khi tổng hợp TAA trong các bước tổng hợp TAA tiếp theo.

Tuy nhiên, việc sử dụng các sản phẩm phụ đó làm nguyên liệu ban đầu làm nảy sinh một số vấn đề. Thứ nhất, chúng có độ phản ứng thấp hơn và một phần phản ứng chậm hơn rất nhiều so với axeton. Chỉ mesityl oxit là có khả năng phản ứng sánh được với axeton. Vì vậy, việc sử dụng các hợp chất này làm nguyên liệu đầu để tổng hợp thêm TAA là hoàn toàn không có lợi ở quy mô công nghiệp.

Thứ hai, một nhược điểm khác của các phương pháp tổng hợp TAA thông thường là việc tách lấy các sản phẩm phụ đã được mô tả từ axeton dư và sản phẩm TAA mong muốn là rất tốn kém. Nhiệt độ sôi của các sản phẩm phụ thông thường: rượu điaxeton (số hiệu CAS 123-42-2; nhiệt độ sôi ở áp suất tiêu chuẩn: 166°C), axetonin (số hiệu CAS 556-72-9; nhiệt độ sôi khoảng 170°C), điaxeton amin (số hiệu CAS 625-04-7, nhiệt độ sôi khoảng 180°C), phoron (số hiệu CAS 504-20-1; nhiệt độ sôi ở áp suất tiêu chuẩn: 197°C) nằm ở giữa nhiệt độ sôi của axeton (số hiệu CAS 67-64-1; nhiệt độ sôi ở áp suất tiêu chuẩn: 56°C) hoặc mesityl oxit (số hiệu CAS 141-79-7; nhiệt độ sôi ở áp suất tiêu chuẩn: 130°C) và TAA (nhiệt độ sôi ở áp suất tiêu chuẩn: 205°C), và trong trường hợp isophoron (số hiệu CAS 78-59-1; nhiệt độ sôi ở áp suất tiêu chuẩn: 215°C) thậm chí cao hơn rất nhiều so với nhiệt độ này.

Vì vậy, tinh chế TAA từ hỗn hợp phản ứng thu được là một việc phức tạp. Trong quá trình tinh chế bằng cách chưng cất, cần có nhiều giai đoạn chưng cất để tách lấy sản phẩm TAA mong muốn ở dạng tinh khiết và hoàn toàn nhất có thể từ sản phẩm phụ. Việc này đòi hỏi phải có thiết bị chưng cất đắt tiền, ví dụ, cột có nhiều đĩa.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp tổng hợp TAA có hiệu quả mà không có các vấn đề trên đây và cụ thể là tạo ra sản phẩm TAA càng tinh khiết càng tốt, đồng thời cho phép tái sử dụng có hiệu quả các sản phẩm phụ thu được trong quá trình tổng hợp TAA.

Mục đích nêu trên đạt được nhờ các phương pháp theo sáng chế. Cụ thể, đã bất ngờ xác định được rằng, phương pháp đặc biệt hiệu quả để điều chế TAA có thể được thực hiện bằng cách cho sản phẩm phụ thu được trong quá trình điều chế TAA từ axeton và amoniac phản ứng với nước và nhờ đó, sản phẩm thô này được làm giàu trong các chất mà có hoạt tính phản ứng trong phản ứng với amoniac để tạo ra thêm TAA. Hơn nữa, đã bất ngờ chứng minh được rằng việc tách lấy axeton và các chất đã được làm giàu khác như mesityl oxit bằng cách chưng cất từ sản phẩm thô đã được xử lý theo cách này có thể được thực hiện có hiệu quả hơn nhiều, và do đó các chất này có thể được tái chế tốt hơn.

Điều này đáng ngạc nhiên hơn cả vì sản phẩm thô thu được từ phản ứng của amoniac với axeton để tạo ra TAA luôn chứa nước. Tuy nhiên, để đạt được hiệu quả có lợi của sáng chế thì việc bổ sung nước là cần thiết.

Để đạt được mục đích trên đây, theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phương pháp theo sáng chế là phương pháp điều chế triaxeton amin, bao gồm các bước sau:

(a) cho axeton phản ứng với amoniac với sự có mặt của chất xúc tác K1 để tạo ra sản phẩm thô RP1 chứa triaxeton amin, axeton và mesityl oxit và ít nhất một sản phẩm phụ được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, phoron, isophoron,

(b) tách lấy ít nhất một phần axeton và/hoặc mesityl oxit từ RP1 bằng cách chưng cất,

(c) bổ sung amoniac và tùy ý bổ sung axeton vào axeton và/hoặc mesityl oxit mà đã được tách từ RP1 ở bước (b), và cho ít nhất một phần amoniac bổ sung phản ứng với axeton và/hoặc mesityl oxit với sự có mặt của chất xúc tác K2 để tạo ra TAA, nhờ đó mà thu được sản phẩm thô RP2 chứa triaxeton amin,

khác biệt ở chỗ

(d) trước khi và/hoặc trong khi tách lấy axeton và/hoặc mesityl oxit từ RP1 bằng cách chưng cất ở bước (b), nước được bổ sung vào RP1 ở bước (b) và ít nhất một trong số các sản phẩm phụ của RP1, được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, phoron, isophoron, được cho phản ứng ít nhất một phần với nước, sao cho ít nhất một trong số các sản phẩm phụ của RP1 được phân giải ít nhất một phần thành mesityl oxit và/hoặc axeton.

Mô tả chi tiết sáng chế

1. Bước (a)

Ở bước (a) của phương pháp theo sáng chế, axeton được cho phản ứng với amoniac với sự có mặt của chất xúc tác K1.

Phản ứng này tạo ra sản phẩm thô RP1 chứa triaxeton amin. Ngoài sản phẩm TAA mong muốn, sản phẩm thô này còn chứa axeton không phản ứng và sản phẩm phụ là mesityl oxit. Mesityl oxit là sản phẩm ngưng tụ đơn giản nhất luôn được tạo ra, ít nhất là với lượng nhỏ, trong phản ứng giữa amoniac với axeton để tạo ra TAA bằng cách ngưng tụ aldol của hai phân tử axeton. Các sản phẩm ngưng tụ của axeton có khối lượng phân tử cao hơn so với chính nó hoặc amoniac cũng được tạo thành trong phản ứng ở bước (a) và vì thế chúng đều có mặt trong sản phẩm thô RP1. Các sản phẩm này chủ yếu là các sản phẩm phụ được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, phoron, isophoron, tốt hơn nếu được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin và isophoron.

Phản ứng ở bước (a), giống như toàn bộ phương pháp theo sáng chế, có thể được thực hiện theo cách liên tục hoặc theo mẻ.

Trong trường hợp thực hiện phản ứng theo mẻ, tốt hơn nếu tất cả các chất phản ứng được bổ sung cùng nhau, sau đó, hỗn hợp phản ứng này được làm nóng. Trong trường hợp này, tất cả các loại lò phản ứng thông thường đều thích hợp để làm lò phản ứng, ví dụ, lò phản ứng có khuấy, lò phản ứng dạng vòng, hoặc lò phản ứng có các thiết bị trao đổi nhiệt bên trong.

Trong trường hợp thực hiện phản ứng liên tục, tốt hơn là tất cả các chất cùng được định lượng ở nhiệt độ phản ứng. Trong phản ứng liên tục, lò phản ứng bất kỳ đã biết đối

với những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này đều có thể được sử dụng, ví dụ, lò phản ứng một ống dòng chảy liên tục, thùng có khuấy liên tục, bể khuấy theo bậc, và cũng có thể kết hợp sử dụng tổ hợp của các loại lò phản ứng này. Trong trường hợp này, ưu tiên sử dụng kết hợp một hoặc nhiều lò phản ứng có hệ tuần hoàn bên trong hoặc bên ngoài, tiếp theo là lò phản ứng nằm sau với thông số ống dẫn thích hợp.

Thời gian phản ứng ở bước (a) trong phản ứng theo mẻ nằm trong khoảng từ 1 đến 15 giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 9 giờ, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 7 giờ. Thời gian phản ứng của phản ứng liên tục được tính là tổng thời gian lưu của các chất phản ứng trong lò phản ứng và nằm trong khoảng đã nêu của quy trình vận hành theo mẻ.

“Tốc độ không gian thể tích” của amoniac ở bước (a) trong quy trình vận hành liên tục cụ thể là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 124,20/giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,03 đến 5,25/giờ, tốt nhất là 0,06/giờ (tốc độ này tương ứng với thể tích amoniac chảy qua lò phản ứng trong một giờ và tính cho mỗi đơn vị thể tích của lò phản ứng, viết tắt là “LHSV”).

“Tốc độ không gian thể tích” của axeton ở bước (a) trong quy trình vận hành liên tục cụ thể là nằm trong khoảng từ 0,15 đến 1,33/giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,66 đến 1,17/giờ (tốc độ này tương ứng với thể tích axeton chảy qua lò phản ứng trong một giờ và tính cho mỗi đơn vị thể tích của lò phản ứng).

Phản ứng ở bước (a) có thể được thực hiện với sự có mặt của các dung môi khác hoặc chỉ có axeton, tức là không bổ sung các dung môi khác. Trong trường hợp dung môi được dùng ở bước (a), tất cả các dung môi mà không cản trở phản ứng này đều có thể được dùng. Cụ thể, dung môi này có thể là dung môi béo, tốt hơn là pentan, hexan, heptan, octan, decan, xyclohexan, tetrametylsilan; dung môi thơm, tốt hơn là benzen, toluen, xylen; các hợp chất ete, tốt hơn là dietyl ete, đipropyl ete, dibutyl ete, methyl-tert-butyl ete; các dung môi halogen hóa, tốt hơn là điclorometan, clorofom, tetracloometan; các rượu, tốt hơn là metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, tert-butanol; các este, tốt hơn là methyl axetat, etyl axetat, propyl axetat, butyl axetat. Còn tốt hơn nữa nếu phản ứng ở bước (a) được thực hiện trong axeton mà không bổ sung các dung môi khác.

Tốt hơn nếu phản ứng ở bước (a) được thực hiện ở nhiệt độ cao, cụ thể là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 180°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40°C đến 100°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 55°C đến 90°C, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 60°C đến 90°C, tốt nhất là ở 75°C.

Phản ứng ở bước (a) được thực hiện ở áp suất tự sinh từ các thành phần này hoặc ở áp suất cao. Vì thế, tốt hơn là phản ứng ở bước (a) được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 1 đến 16 bar, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 15 bar, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 7 đến 14 bar, còn tốt hơn nữa là ở 12 bar.

Tốt hơn nếu ở bước a) của phương pháp theo sáng chế, amoniac được định lượng ở dạng chất tinh khiết, tức là ở dạng khí, và cụ thể là có mặt trong quá trình phản ứng ở dạng hoà tan trong axeton hoặc ở dạng hoà tan trong hỗn hợp phản ứng.

Tốt hơn nếu ở bước a), axeton được định lượng ở dạng chất tinh khiết. Ngoài ra, axeton đã được tách lấy ở bước (b) của mẻ trước trong phương pháp theo sáng chế có thể được dùng và do đó, nó được tái sử dụng. Hiển nhiên là sau đó, sản phẩm ngưng tụ của axeton với chính nó hoặc amoniac có thể có mặt trong dung dịch phản ứng ở bước (a) cùng với axeton và amoniac. Các sản phẩm ngưng tụ này có thể sinh ra từ các bước phản ứng trước đó giữa amoniac và axeton để tạo ra TAA.

Bước (a) trong phương pháp theo sáng chế được thực hiện với sự có mặt của chất xúc tác K1. Tất cả các chất xúc tác được nêu trong tài liệu kỹ thuật về loại phản ứng này đều là thích hợp làm chất xúc tác K1. Trong trường hợp này, chất xúc tác K1 có thể là chất xúc tác đồng thể hoặc chất xúc tác dị thể, nhưng tốt hơn là chất xúc tác dị thể.

Tất cả chất xúc tác đồng thể được mô tả trong tài liệu kỹ thuật về loại phản ứng này đều là thích hợp làm chất xúc tác đồng thể K1, ví dụ, các axit Brønsted, muối của các axit này hoặc muối của các axit Lewis, như được mô tả trong EP 2 706 056 A1.

Trong phạm vi của sáng chế, thuật ngữ “axit Brønsted” bao gồm axit clohydric, axit sulfuric, axit nitric, các axit hữu cơ có công thức (RCOOH) hoặc axit sulfonic có công thức (RSO₃H), trong đó R được chọn từ nhóm bao gồm các gốc hydrocarbon bão hoà, chưa bão hoà, mạch nhánh, mạch thẳng, vòng kín, mạch béo hở, thơm, được thế hoặc không được thế. Gốc hydrocarbon được thế trong phạm vi của sáng chế là gốc

hydrocacbon được thế bằng các nguyên tử khác loại, cụ thể là gốc hydrocacbon được thế bởi một hoặc nhiều gốc -OH, -NH, -CN, alkoxy và/hoặc gốc halogen, tốt hơn là được thế bởi một hoặc nhiều gốc halogen, còn tốt hơn nữa là được thế bởi một hoặc nhiều gốc được chọn từ F, Cl, Br và I, tốt nhất là được thế bởi một hoặc nhiều gốc được chọn từ F và Cl.

Trong phạm vi của sáng chế, “muối của axit Brønsted” cụ thể là muối amoni (tức là muối với amoniac, amin, hydrazin, hydroxylamin) hoặc muối phosphoni (tức là muối với phosphan). Trong phạm vi của sáng chế, axit Lewis cụ thể là các hợp chất thuộc nhóm thứ 4 hoặc thứ 13 của bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, tốt hơn là halogenua (AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4), alkoxit [$\text{Al}(\text{OR}^*)_3$, $\text{B}(\text{OR}^*)_3$, $\text{Ti}(\text{OR}^*)_4$] hoặc hợp chất alkyl (ví dụ, AlR^*_3), trong đó R^* được chọn từ nhóm bao gồm các gốc hydrocacbon bão hoà, chưa bão hoà, mạch nhánh, mạch thẳng, mạch vòng kín, mạch béo hở, thơm, được thế hoặc không được thế.

Trong phạm vi của sáng chế, axit Lewis còn là muối kim loại kiềm hoặc muối kim loại kiềm thổ của axit Lewis (ví dụ, CaCl_2 , MgCl_2 , LiCl).

Tốt hơn là, trong các trường hợp trong đó K1 là chất xúc tác đồng thể, chất xúc tác này được chọn từ nhóm bao gồm muối amoni, cụ thể là được chọn từ nhóm bao gồm muối của amoniac và các axit Brønsted mạnh [ví dụ, axit clohydric, axit sulfuric, axit nitric, các axit hữu cơ (R^{**}COOH) hoặc các axit sulfonic ($\text{R}^{**}\text{SO}_3\text{H}$)], trong đó R^{**} được chọn từ nhóm bao gồm các gốc hydrocacbon bão hoà, chưa bão hoà, mạch nhánh, mạch thẳng, vòng kín, mạch béo hở, thơm, được thế hoặc không được thế.

Tốt hơn là, trong các trường hợp trong đó K1 là chất xúc tác đồng thể, chất xúc tác đã nêu là amoni nitrat. Amoni nitrat có ưu điểm là rẻ, không độc hại, không chứa halogen và do đó ít bị ăn mòn.

Tuy nhiên, chất xúc tác K1 được ưu tiên sử dụng là chất xúc tác dị thể, đặc biệt là chất xúc tác có tính axit ở dạng rắn như nêu trong ví dụ được mô tả trong DE 28 07 172 A1, CN 103224465 A hoặc DE 10 2010 062 804 A1. Thực tế, đây là chất xúc tác không hòa tan trong môi trường phản ứng. Nhằm mục đích này, ưu tiên sử dụng chất xúc tác vô

cơ hoặc chất xúc tác hữu cơ có nhóm axit hoạt động, tốt hơn là nhóm este của axit sulfonic hoặc nhóm este của axit phosphoric.

Vì vậy, K1 được chọn từ nhóm bao gồm nhôm hydrosilicat ở dạng bentonit và/hoặc montmorillonit, các chất trao đổi ion vô cơ gốc nhôm silicat ở dạng zeolit, dạng mordenit, dạng erionit hoặc dạng đất chứa silic khác được xử lý bằng axit phosphoric ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700 đến 1100°C, như được mô tả trong CA 772 201.

Chất xúc tác dị thể được đặc biệt ưu tiên làm K1 là nhựa trao đổi ion, cụ thể là nhựa trao đổi cation. Tốt hơn nếu các chất xúc tác dị thể này có tính axit.

Cụ thể, nhựa trao đổi ion làm K1 bao gồm nhựa trao đổi ion vô cơ (ví dụ, silic đioxit) hoặc nhựa trao đổi ion hữu cơ (ví dụ, polystyren hoặc copolyme polystyren như copolyme styren-đivinylbenzen), tốt hơn là nhựa trao đổi ion hữu cơ chứa nhóm axit nhường proton, cụ thể là nhóm este của axit alkylsulfonic, nhóm este của axit sulfonic (-SO₃-), nhóm este của axit phosphoric, đặc biệt là nhóm este của axit sulfonic.

Chất xúc tác dị thể được đặc biệt ưu tiên làm K1 được chọn từ nhóm sau:

- Chất xúc tác có nhựa polyme, cụ thể là polystyren hoặc copolyme styren-đivinylbenzen, tốt hơn là polystyren, và axit nhường proton, cụ thể là nhóm -SO₃-, cũng như các nhóm chức (được bán trên thị trường với nhãn hiệu Amberlyst® 15, Amberlite® 200, Lewatit® SP 120 hoặc Lewatit® K2621); có thể dùng cùng với chất xúc tác chứa nhựa polyme của polystyren sulfonat với số hiệu CAS: 28210-41-5;
- Chất xúc tác chứa axit nhường proton, cụ thể là axit sulfonic ở dạng polyme và có thể được perflu hóa (được mô tả trong DE 10 2010 062 804 A1, US 4,831,146). Ví dụ, chất xúc tác này có thể là tetrafluetylen mang nhóm axit sulfonic (số hiệu CAS: 31175-20-9) hoặc axit sulfonic đã được perflu hóa nên rắn ở dạng polyme với chất mang là silic đioxit. Các chất xúc tác này, không kể các chất khác, có bán trên thị trường với các nhãn hiệu Nafion®, Aciplex® F, Femion®, Neosepta®, Fumion® F. Tốt hơn nếu chất xúc tác này có nhãn hiệu Nafion® SAC-13. Nafion® SAC-13 là hạt silic đioxit rỗng mà Nafion® được hấp phụ trên đó với lượng khoảng 13% khối lượng;

- Axit poly(2-acrylamido-2-metyl-1-propansulfonic), được bán trên thị trường với nhãn hiệu PolyAMPS® bởi Lubrizol.

Tốt nhất là, chất xúc tác làm K1 là chất xúc tác dị thể chứa nhựa polyme, cụ thể là polystyren hoặc copolyme styren-đivinylbenzen, tốt hơn là polystyren, và axit nhường proton, cụ thể là nhóm $-SO_3^-$, làm các nhóm chức (được bán trên thị trường với nhãn hiệu Amberlyst® 15, Amberlite® 200, Lewatit® SP 120 hoặc Lewatit® K2621).

Tỷ lệ sử dụng các chất phản ứng ở bước (a) dùng trong phương pháp theo sáng chế có thể được chọn trong khoảng rộng; cụ thể, axeton được dùng với lượng dư so với amoniac. Tốt hơn là, tỷ lệ mol giữa axeton dùng ở bước (a) với amoniac dùng ở bước (a) nằm trong khoảng từ 3:1 đến 20:1, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 6:1 đến 10:1 và tốt hơn nữa là 7:1.

Lượng chất xúc tác K1 dùng không bị hạn chế một cách cụ thể và có thể xác định được bởi những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Cụ thể, nếu chất xúc tác này là chất xúc tác đồng thể được chọn từ nhóm axit Brønsted, muối của các axit này hoặc axit Lewis, tốt hơn là muối amoni, còn tốt hơn nữa là amoni nitrat, có thể dùng muối amoni nitrat theo tỷ lệ mol giữa amoniac với chất xúc tác, tốt hơn là amoni nitrat, nằm trong khoảng từ 1:0,8 đến 1:0,02. Tốt nhất là, tỷ lệ mol giữa axeton: amoniac: amoni nitrat nằm trong khoảng từ 7 - 8:0,9 đến 1,1:0,085 - 0,098.

Theo phương án được ưu tiên, chất trao đổi ion rắn có tính axit dùng làm K1, K1 có thể được dùng làm chất xúc tác tăng cố định, ví dụ với hàm lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 20% thể tích tính theo tổng lượng axeton dùng ở bước (a) và nếu dùng mesityl oxit.

Khi kết thúc bước (a) trong phương pháp theo sáng chế, sản phẩm thô RP1 thu được cùng với sản phẩm triaxeton amin mong muốn, còn chứa axeton phản ứng được dùng ban đầu, sản phẩm phụ mesityl oxit và ít nhất một sản phẩm phụ được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, phoron, isophoron, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, phoron và isophoron.

Tỷ lệ giữa TAA, axeton, mesityl oxit, nước và các sản phẩm phụ nêu trong RP1 không bị giới hạn thêm và là kết quả của phép tính hệ số tỷ lượng cùng các điều kiện

phản ứng đặc hiệu. Tỷ lệ của mỗi hợp chất có thể xác định được bằng GC. Ví dụ, sau phản ứng có một hỗn hợp chứa axeton với lượng nằm trong khoảng từ 55 đến 60% khối lượng, mesityl oxit với lượng 10% khối lượng, TMDH pyridin với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 6% khối lượng, tổng lượng điaxeton amin, rượu axeton và phoron nằm trong khoảng từ 4 đến 6% khối lượng, TAA với lượng nằm trong khoảng từ 14 đến 16% khối lượng, và các thành phần có nhiệt độ sôi cao hơn TAA (ví dụ, isophoron) với lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 4% khối lượng, và tỷ lệ nước là 7% khối lượng.

2. Bước (b)

Ở bước (b) của phương pháp theo sáng chế, ít nhất một phần axeton và/hoặc mesityl oxit được tách lấy từ RP1. Việc này được thực hiện bằng cách chưng cất, tốt hơn là trong cột chưng cất.

Trong khi và trước khi, tốt hơn là trước khi thực hiện bước (b), chất xúc tác tùy ý K1 được tách ra. Việc tách này có thể thực hiện bằng cách bổ sung bazơ. Ví dụ, bổ sung NaOH nếu K1 là muối amoni, và sau đó tách natri nitrat kết tủa.

Khi dùng chất xúc tác dị thể thì không cần thực hiện hoặc thực hiện đơn giản bước tinh chế, vì, ví dụ, khi dùng chất xúc tác tầng cố định, thì chất xúc tác còn lưu lại trong lò phản ứng hoặc còn lại trong bể phản ứng trong các trường hợp khác và/hoặc có thể được tách lấy bằng cách lọc. Cũng vì lý do này mà ưu tiên sử dụng chất xúc tác dị thể làm K1.

3. Bước (d)

Sáng chế đặc trưng ở chỗ trước khi và/hoặc trong khi thực hiện bước (b), tức là tách lấy axeton và/hoặc mesityl oxit bằng cách chưng cất từ RP1, nước được bổ sung vào RP1 và ít nhất một trong số các sản phẩm phụ trong RP1, được chọn từ nhóm bao gồm phoron, rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, isophoron, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, isophoron, được cho phản ứng ít nhất một phần với nước, để ít nhất một trong số các sản phẩm phụ trong RP1 được phân giải thành mesityl oxit và/hoặc axeton. Sau đây, bước này được gọi là “bước (d)”.

Bước (d) của phương pháp theo sáng chế đảm bảo rằng ít nhất một trong số các sản phẩm phụ ít phản ứng trong RP1, tức là ít nhất một sản phẩm được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, phoron, isophoron, tốt hơn là ít nhất một

sản phẩm được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, isophoron, được cho phản ứng để tạo ra axeton và/hoặc mesityl oxit. Điều này dẫn tới các sản phẩm phụ có nhiệt độ sôi trung bình (theo nghĩa “có nhiệt độ sôi nằm giữa nhiệt độ sôi của mesityl oxit và TAA”) hoặc có nhiệt độ sôi cao hơn (theo nghĩa “có nhiệt độ sôi cao hơn TAA”), ví dụ isophoron, phân giải thành mesityl oxit và axeton có nhiệt độ sôi thấp hơn, nhằm đơn giản hóa đáng kể việc tinh chế bằng cách chưng cất TAA từ sản phẩm thô RP1.

Ngoài ra, axeton dễ phản ứng hơn, và mesityl oxit, chất dễ phản ứng nhất trong số các chất tương tự, có thể dễ dàng được cho phản ứng lần nữa với amoniac để tạo thêm TAA trong các bước tiếp theo tốt hơn một cách đáng kể so với khi cho các sản phẩm phụ có nhiệt độ sôi trung bình và có nhiệt độ sôi cao hơn phản ứng với amoniac ở bước tiếp theo để tạo thêm TAA.

Theo bước (d), nước được bổ sung vào RP1 trước khi và/hoặc trong khi tách lấy axeton và/hoặc mesityl oxit từ RP1 bằng cách chưng cất ở bước (b). Hiển nhiên là, việc bổ sung nước “trước khi tách lấy axeton và/hoặc mesityl oxit từ RP1” có nghĩa đó là tại thời điểm giữa hai bước (a) và (b), do sản phẩm thô RP1 chỉ thu được sau bước (a).

Trong trường hợp này, việc bổ sung nước ở bước (d) có vai trò thiết yếu trong việc thực hiện sáng chế, nhờ đó cân bằng phản ứng sẽ chuyển dịch từ phía sản phẩm phân giải, chủ yếu là mesityl oxit cùng với axeton. Để đảm bảo cân bằng này chuyển dịch đủ mức, nước tạo ra từ bước (a) của phản ứng và có mặt phần nào trong RP1 là chưa đủ. Do vậy, cần bổ sung thêm ít nhất một lượng nước nhất định vào RP1 ở bước (d) để cân bằng trong phản ứng tiếp theo chuyển dịch sang phía sản phẩm axeton và/hoặc mesityl oxit mong muốn.

Cụ thể, ở bước (d) của phương pháp theo sáng chế, nước được bổ sung với lượng $\geq 0,1\%$ khối lượng, tốt hơn là $\geq 0,5\%$ khối lượng, tốt hơn nữa là $\geq 1\%$ khối lượng, còn tốt hơn nữa là $\geq 5\%$ khối lượng, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 40% khối lượng, thậm chí còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 20% khối lượng, mỗi trường hợp đều được tính theo tổng khối lượng của phoron, rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin và isophoron có trong RP1. Tỷ lệ này có thể xác định được bằng phương

pháp sắc ký khí bởi những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Có thể xác định tổng khối lượng RP1 trong phương pháp liên tục bằng cách xác định lưu lượng dòng chảy (thiết bị đo lưu lượng) và trong phương pháp theo mẻ bằng cách xác định khối lượng.

Ngoài ra, ở bước (d) của phương pháp theo sáng chế, nước có thể được bổ sung với lượng $\geq 1\%$ khối lượng, tốt hơn là $\geq 3\%$ khối lượng, tốt hơn nữa là $\geq 4\%$ khối lượng, còn tốt hơn nữa là $\geq 5\%$ khối lượng, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 40% khối lượng, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 20% khối lượng, mỗi trường hợp đều được tính theo tổng khối lượng axeton dùng ở bước (a) của phương pháp theo sáng chế.

Sau đó, phản ứng giữa nước được bổ sung ở bước (d) với ít nhất một trong số các sản phẩm phụ trong RP1 được chọn từ nhóm bao gồm phoron, rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, isophoron, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, isophoron, để tạo ra axeton và/hoặc mesityl oxit, có thể được thực hiện dưới các điều kiện đã biết đối với những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Đây là phản ứng thủy phân các sản phẩm phụ để tạo ra mesityl oxit và/hoặc axeton. Cụ thể, khoảng nhiệt độ dùng cho mục đích này là thấp hơn 205°C , tốt hơn là thấp hơn 204°C , còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30°C đến 200°C , và thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 70°C đến 185°C .

Tốt hơn là ở bước (d) của phương pháp theo sáng chế, nước được bổ sung vào RP1 trong khi ở bước (b), axeton và/hoặc mesityl oxit được tách lấy ít nhất một phần từ RP1.

Phương án này thậm chí còn được ưu tiên hơn nếu việc tách lấy ít nhất một phần axeton và/hoặc mesityl oxit từ RP1 bằng cách chưng cất ở bước (b) được thực hiện trong cột chưng cất.

Còn tốt hơn nữa nếu phản ứng tiếp theo giữa nước được bổ sung ở bước (d) với ít nhất một trong số các sản phẩm phụ trong RP1 được chọn từ nhóm bao gồm phoron, rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, isophoron, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, isophoron, để tạo ra axeton và/hoặc mesityl oxit, được thực hiện trong pha khí.

Trong trường hợp này, cụ thể là nước được bổ sung vào cột chưng cất trong quá trình tách bằng cách chưng cất bằng cách cung cấp nước vào cột chưng cất hoặc bổ sung hơi nước vào cột chưng cất. Sau đó, phản ứng giữa ít nhất một trong số các sản phẩm phụ được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, phoron, isophoron, tốt hơn là các sản phẩm phụ được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, isophoron với nước để tạo ra axeton và/hoặc mesityl oxit được thực hiện trong cột chưng cất này.

Phương án này đã được chứng minh là đặc biệt có lợi vì nó đảm bảo các thành phần thứ cấp được phân giải theo hướng đạt được mục tiêu theo sáng chế và cản trở chiều phản ứng nghịch không mong muốn của TAA. Phương án này được đặc biệt đảm bảo, và vì vậy nó được ưu tiên, nếu khoảng nhiệt độ dùng để chưng cất ở bước (b) là thấp hơn nhiệt độ sôi của TAA, với áp suất cụ thể là áp suất tiêu chuẩn, tốt hơn là thấp hơn 205°C ở áp suất tiêu chuẩn, tốt hơn nữa là thấp hơn 204°C ở áp suất tiêu chuẩn, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30°C đến 200°C ở áp suất tiêu chuẩn, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 70°C đến 185°C ở áp suất tiêu chuẩn.

4. Bước (c)

Sau đó, ở bước (c) của phương pháp theo sáng chế, amoniac và axeton tùy ý được bổ sung vào axeton và/hoặc mesityl oxit mà đã được tách lấy từ RP1 ở bước (b), và ít nhất một phần axeton và/hoặc mesityl oxit được cho phản ứng với amoniac đã bổ sung với sự có mặt của chất xúc tác K2 để tạo ra TAA.

Một lần nữa, bước này tạo ra sản phẩm thô RP2 chứa triaxeton amin. Cụ thể, ngoài sản phẩm TAA mong muốn, sản phẩm thô này còn chứa axeton không phản ứng, sản phẩm phụ mesityl oxit và các sản phẩm ngưng tụ của axeton có khối lượng phân tử cao hơn nó hoặc amoniac. Các sản phẩm ngưng tụ này chủ yếu là các sản phẩm phụ được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, phoron, isophoron, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin và isophoron.

Cụ thể, ở bước (c) của phương pháp theo sáng chế, amoniac được bổ sung với lượng sao cho, mỗi mol axeton dùng ở bước (c), lượng amoniac được bổ sung là từ 0,05 đến 0,33 mol, tốt hơn là từ 0,10 đến 0,166 mol, tốt hơn nữa là 0,143 mol.

Cụ thể, ngoài amoniac được bổ sung vào axeton, với mỗi mol mesityl oxit dùng ở bước (c) thì bổ sung từ 0,1 đến 0,66mol, tốt hơn là từ 0,25 đến 0,33mol, tốt hơn nữa là 0,286mol amoniac.

Phản ứng ở bước (c) có thể được thực hiện với sự có mặt của các dung môi khác hoặc chỉ trong axeton, tức là không bổ sung các dung môi khác. Trong các trường hợp dung môi dùng ở bước (c), tất cả các dung môi mà không ngăn trở phản ứng này đều có thể dùng. Cụ thể, dung môi có thể là dung môi béo, tốt hơn là pentan, hexan, heptan, octan, decan, xyclohexan, tetrametylsilan; dung môi thơm, tốt hơn là benzen, toluen, xylen; các hợp chất ete, tốt hơn là dietyl ete, dipropyl ete, dibutyl ete, methyl-tert-butyl ete; các dung môi halogen hóa, tốt hơn là điclotetan, clorofom, tetracloetan; các rượu, tốt hơn là metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, tert-butanol; các este, tốt hơn là methyl axetat, etyl axetat, propyl axetat, butyl axetat. Còn tốt hơn nữa nếu phản ứng ở bước (c) được thực hiện trong axeton mà không bổ sung các dung môi khác.

Tốt hơn là, trong quy trình vận hành liên tục, tất cả hóa chất đều được đồng thời định lượng ở nhiệt độ phản ứng. Trong phản ứng liên tục, lò phản ứng bất kỳ đã biết đối với những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này đều có thể được dùng, ví dụ, lò phản ứng một ống dòng chảy liên tục, thùng có khuấy liên tục, bể khuấy theo bậc, và cũng có thể sử dụng kết hợp các loại lò phản ứng này. Trong trường hợp này, ưu tiên sử dụng kết hợp một hoặc nhiều lò phản ứng có hệ tuần hoàn bên trong hoặc bên ngoài, tiếp theo là lò phản ứng sau với thông số ống dẫn thích hợp.

Thời gian phản ứng ở bước (c) trong quy trình vận hành theo mẻ là nằm trong khoảng từ 1 đến 15 giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 9 giờ, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 7 giờ. Thời gian phản ứng trong quy trình vận hành liên tục được tính là tổng thời gian lưu của các chất phản ứng trong lò phản ứng và nằm trong khoảng đã nêu của quy trình vận hành theo mẻ.

Cụ thể là, “tốc độ không gian thể tích” của amoniac ở bước (c) trong quy trình vận hành liên tục nằm trong khoảng từ 0,01 đến 124,20/giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,03 đến 5,25/giờ, tốt nhất là 0,06/ giờ (tốc độ này tương ứng với thể tích của amoniac chảy qua lò phản ứng này trong một giờ và trong mỗi thể tích của lò phản ứng).

Cụ thể là, “tốc độ không gian thể tích” của axeton ở bước (c) trong quy trình vận hành liên tục là nằm trong khoảng từ 0,15 đến 1,33/giờ, tốt hơn là từ 0,66 đến 1,17/giờ (tốc độ này tương ứng với thể tích của axeton chảy qua lò phản ứng này trong một giờ và trong mỗi thể tích của lò phản ứng).

Tốt hơn nếu phản ứng ở bước (c) được thực hiện ở nhiệt độ cao, cụ thể là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 180°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40°C đến 100°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 55°C đến 90°C, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 60°C đến 90°C, thậm chí tốt hơn nữa là ở 75°C.

Cụ thể, phản ứng ở bước (c) được thực hiện ở áp suất tự sinh của các thành phần hoặc ở áp suất cao. Vì thế, tốt hơn nếu phản ứng ở bước (c) được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 1 đến 16 bar, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 15 bar, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 7 đến 14 bar, và thậm chí tốt hơn nữa là ở 12 bar.

Tốt hơn là, ở bước (c) của phương pháp theo sáng chế, amoniac được định lượng ở dạng chất tinh khiết, tức là dạng khí, và cụ thể là có mặt trong phản ứng ở dạng hòa tan trong axeton hoặc được hòa tan trong hỗn hợp phản ứng này.

Ở bước (c) của phương pháp theo sáng chế, axeton và/hoặc mesityl oxit mà đã được tách từ RP1 ở bước (b) của phương pháp theo sáng chế được dùng làm chất phản ứng. Để chuyển dịch phản ứng theo chiều TAA một cách thuận lợi hơn nữa, có thể bổ sung axeton dư ở bước (c) của phương pháp theo sáng chế.

Bước (c) của phương pháp theo sáng chế được thực hiện với sự có mặt của chất xúc tác K2. Tất cả các chất xúc tác được nêu trong tài liệu kỹ thuật về loại phản ứng này đều là thích hợp làm chất xúc tác K2. Trong trường hợp này, chất xúc tác này K2 có thể là chất xúc tác đồng thể hoặc chất xúc tác dị thể, nhưng tốt hơn là chất xúc tác dị thể.

Tất cả chất xúc tác đồng thể được mô tả trong tài liệu kỹ thuật về loại phản ứng này đều là thích hợp làm chất xúc tác đồng thể K2, ví dụ, các axit Brønsted, muối của các axit này hoặc axit Lewis, như được mô tả trong EP 2 706 056 A1.

Tốt hơn nếu trong các trường hợp K2 là chất xúc tác đồng thể, chất xúc tác này được chọn từ nhóm bao gồm muối amoni, cụ thể là từ nhóm bao gồm muối của amoniac và axit Brønsted mạnh [ví dụ, axit clohydric, axit sulfuric, axit nitric, các axit hữu cơ có

công thức ($R^{**}COOH$) hoặc axit sulfonic có công thức ($R^{**}SO_3H$), trong đó R^{**} được chọn từ nhóm bao gồm các gốc hydrocacbon bão hoà, chưa bão hoà, mạch nhánh, mạch thẳng, vòng kín, mạch béo hở, thơm, được thế hoặc không được thế].

Tốt hơn là, trong các trường hợp trong đó K2 là chất xúc tác đồng thể, chất xúc tác này là amoni nitrat. Amoni nitrat có ưu điểm là rẻ, không độc hại, không có halogen và do đó ít bị ăn mòn.

Tuy nhiên, ưu tiên dùng chất xúc tác dị thể làm chất xúc tác K2, cụ thể là chất xúc tác có tính axit ở dạng rắn như ở ví dụ được mô tả trong DE 28 07 172 A1, CN 103224465 A hoặc DE 10 2010 062 804 A1. Trên thực tế, đây là các chất xúc tác không hòa tan trong môi trường phản ứng. Nhằm mục đích này, ưu tiên dùng chất xúc tác vô cơ hoặc chất xúc tác hữu cơ và có nhóm axit hoạt động, tốt hơn là nhóm este của axit sulfonic hoặc nhóm este của axit phosphoric.

Do đó, ưu tiên K2 được chọn từ nhóm bao gồm nhôm hydrosilicat ở dạng bentonit và/hoặc montmorillonit, các chất trao đổi ion vô cơ có nguồn gốc từ nhôm silicat ở dạng zeolit, mordenit, erionit hoặc cũng có thể là đất tảo silic được xử lý bằng axit phosphoric ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700 đến 1100°C, như được mô tả trong CA 772 201.

Chất xúc tác dị thể được đặc biệt ưu tiên làm K2 là nhựa trao đổi ion, cụ thể là nhựa trao đổi ion cation. Tốt hơn nếu chúng có tính axit.

Cụ thể, nhựa trao đổi ion làm K2 bao gồm nhựa vô cơ (ví dụ silic đioxit) hoặc nhựa hữu cơ (ví dụ polystyren hoặc copolyme polystyren, như copolyme styren-đivinylbenzen), tốt hơn là nhựa hữu cơ mà chứa nhóm axit nhường proton, cụ thể là nhóm este của axit alkylsulfonic, nhóm este của axit sulfonic ($-SO_3-$), nhóm este của axit phosphoric, đặc biệt là nhóm este của axit sulfonic.

Chất xúc tác dị thể được đặc biệt ưu tiên làm K2 được chọn từ nhóm sau:

- Chất xúc tác chứa nhựa polyme, cụ thể là polystyren hoặc copolyme styren-đivinylbenzen, tốt hơn là polystyren và chứa nhóm axit nhường proton, cụ thể là nhóm $-SO_3-$, cũng như các nhóm chức (được bán trên thị trường với nhãn hiệu Amberlyst® 15, Amberlite® 200, Lewatit® SP 120 hoặc Lewatit® K2621); có

thể dùng cùng với chất xúc tác chứa nhựa polyme của polystyren sulfonat với số hiệu CAS: 28210-41-5;

- Chất xúc tác chứa axit nhường proton, cụ thể là axit sulfonic ở dạng polyme và có thể được perflo hóa (như đã mô tả trong DE 10 2010 062 804 A1, US 4,831,146). Ví dụ, chất xúc tác này có thể là tetrafloetylen được gắn nhóm axit sulfonic (số hiệu CAS: 31175-20-9) hoặc axit sulfonic đã được perflo hóa nên rắn ở dạng polyme với chất mang là silic đioxit. Các chất xúc tác này, không kể các chất khác, có mặt trên thị trường với các nhãn hiệu Nafion®, Aciplex® F, Femion®, Neosepta®, Fumion® F. Tốt hơn nếu chất xúc tác này là Nafion® SAC-13. Nafion® SAC-13 là hạt silic đioxit rỗng mà Nafion® được hấp phụ trên đó với lượng xấp xỉ 13% khối lượng;
- Axit poly(2-acrylamido-2-metyl-1-propansulfonic), được bán trên thị trường với nhãn hiệu PolyAMPS® bởi Lubrizol.

Đặc biệt ưu tiên nếu chất xúc tác dị thể dùng làm K2 chứa nhựa polyme, cụ thể là polystyren hoặc copolyme styren-đivinylbenzen, đặc biệt là polystyren chứa nhóm axit nhường proton, cụ thể là nhóm $-SO_3-$, cũng như các nhóm chức (được bán trên thị trường với nhãn hiệu Amberlyst® 15, Amberlite® 200, Lewatit® SP 120 hoặc Lewatit® K2621).

Lượng chất xúc tác K2 dùng ở bước (c) không bị hạn chế một cách cụ thể và có thể xác định được bởi những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Cụ thể, nếu chất xúc tác này là chất xúc tác đồng thể được chọn từ nhóm bao gồm axit Brønsted, muối của các axit này hoặc axit Lewis, tốt hơn là muối amoni, còn tốt hơn nữa là amoni nitrat, amoni nitrat có thể được dùng theo tỷ lệ mol giữa với amoniac với chất xúc tác, tốt hơn là amoni nitrat, nằm trong khoảng từ 1:0,8 đến 1:0,02. Tốt nhất là, tỷ lệ mol giữa axeton: amoniac: amoni nitrat nằm trong khoảng từ 7 đến 8:0,9 đến 1,1:0,085 đến 0,098.

Theo phương án được ưu tiên, chất trao đổi ion có tính axit ở dạng rắn dùng làm K2, K2 có thể được dùng làm chất xúc tác tăng cố định, ví dụ, với lượng 10 đến 20% thể tích tính theo tổng lượng axeton và mesityl oxit dùng ở bước (c).

Sau đó, ở bước (c) của phương pháp theo sáng chế, sản phẩm thô RP2 thu được mà chứa sản phẩm triaxeton amin mong muốn và chất phản ứng axeton và/hoặc mesityl oxit được dùng ban đầu, không bắt buộc và cụ thể là chứa ít nhất một sản phẩm phụ được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, phoron, isophoron, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin và isophoron.

Hiển nhiên là sau đó, RP2 có thể được đưa vào bước phản ứng tương ứng với bước phản ứng (b) của phương pháp theo sáng chế.

Trong một phương án được ưu tiên của phương pháp theo sáng chế, chất xúc tác K1 ở bước (a) và chất xúc tác K2 ở bước (c) của phương pháp theo sáng chế là hai chất xúc tác dị thể độc lập với nhau, tốt hơn là chất xúc tác có tính axit ở dạng rắn, tốt hơn nữa là như chúng được xác định như đã nêu. Tốt nhất là cả K1 và K2 đều giống nhau.

5. Tách lấy TAA

Mặt khác, việc tách lấy TAA từ RP1 và/hoặc RP2 được thực hiện bằng cách kết tinh, chưng cất, tốt hơn là bằng cách chưng cất, tốt hơn nữa là thực hiện ở trong cột chưng cất nằm sau.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây được dùng để minh họa sáng chế mà không giới hạn phạm vi của nó.

1. Phản ứng

Hai lò phản ứng hình trụ được nối tiếp với nhau, được nạp đầy Lewatit K2621 (chất xúc tác polystyren với nhóm chức là $-SO_3-$ do Lanxess cung cấp) sao cho chất xúc tác này được bố trí, phân ranh giới bởi các tấm ngăn trên và dưới. Thể tích của mỗi lớp chất xúc tác này là 600ml ở trạng thái được làm ẩm bằng nước. Axeton với lượng 630g và amoniac với lượng 25g đã được nạp liên tục vào lò phản ứng sau mỗi giờ. Nhiệt độ đã được đặt ở $75^{\circ}C$ và áp suất ở 14 bar. Tổng lượng axeton nạp vào là 961,83 g (16,58mol). LHSV (liquid hourly space velocity – tốc độ không gian thể tích của chất lỏng theo mỗi giờ, tức là thể tích của chất phản ứng được bổ sung vào mỗi giờ, tính theo thể tích phản

ứng) nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,06/giờ đối với amoniac và 0,66 đến 1,33/giờ đối với axeton.

2.11: Xử lý bằng phương pháp theo sáng chế, tức là bằng phương pháp thủy phân

Trộn 1 kg sản phẩm của lò phản ứng từ thử nghiệm theo mục 1 với nước với lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 5% khối lượng, tính theo lượng axeton được dùng theo mục 1, và tiếp theo tinh chế sản phẩm này bằng cách chưng cất trên cột tinh cất. Việc chưng cất được thực hiện ở đây trong thời gian đủ để tất cả các chất dễ bay hơi (axeton, mesityl oxit, rượu điaxeton, điaxeton amin) bị loại bỏ; tuy nhiên, TMDH pyridin và TAA và các chất dễ bay hơi khác đã tạo ra bị tách từ đáy lò dưới dạng chất thải hoặc sản phẩm có giá trị. Các sản phẩm chưng cất trung gian như axetonin và phoron được thủy phân nhiều nhất có thể, thành các thành phần dễ bay hơi và nhờ đó dễ bị loại bỏ.

Sau đó, tỷ lệ giữa các thành phần khác nhau trong đáy lò và trong phần cất này đã được xác định bằng GC [cột: HP-50 (30 m), chương trình nhiệt độ: 5°C/phút, 60 đến 130°C, 15°C/phút - 270°C, 10 phút]. Các tỷ lệ có liên quan giữa các thành phần riêng biệt trong sản phẩm của lò phản ứng, phần chưng cất và đáy lò đã được xác định và liệt kê trong bảng 1 dưới đây. Trong bảng 1, các thành phần có trong sản phẩm đầu ra của phản ứng (trừ nước) được liệt kê từ trái sang phải theo nhiệt độ sôi của chúng ("NI" = không xác định).

Ba hàng đầu tiên cho thấy tỷ lệ phần trăm diện tích (kể cả nước) của mỗi thành phần trong sơ đồ GC.

Hàng cuối cùng cho thấy:

Khối lượng của thành phần riêng biệt trong sản phẩm đáy lò được xác định theo tỷ lệ phần trăm của mỗi hợp chất trong GC, tính theo tổng khối lượng của sản phẩm đáy lò (200g). Từ đó, có thể tính được khối lượng mol của từng thành phần trong sản phẩm đáy lò và cả số đương lượng mol axeton tương ứng với thành phần riêng biệt.

Trong trường hợp này, axeton tương ứng với một đương lượng axeton.

Trong trường hợp này, các hợp chất dưới đây tương ứng với hai đương lượng axeton: mesityl oxit (và isome), rượu điaxeton, điaxeton amin.

Trong trường hợp này, các hợp chất dưới đây tương ứng với ba đương lượng axeton: axetonin, phoron, isophoron.

Bảng 1

Các phân đoạn	Axeton	Mesityl oxit (và isome)	Rượu điaxeton	Điaxeton amin	TMDH pyridin	Axetonin	Phoron	Không xác định	Triaxeton amin	Isophoron	Không xác định	Tổng	Nước
Sản phẩm đầu ra của lò phản ứng 1kg (GC%)	57,2	8,8	0,6	2,7	4,1	3,0	0,0	1,4	12,8	0,5	2,0	93,0	7,0
Phân chưng cất 747g	61,5	19,4	0,1	0,6	2,3	0,1	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	85,4	14,6
Sản phẩm đáy lò 200g	0,2	1,8	0,7	2,2	10,9	4,4	0,5	1,0	66,5	0,3	11,4	99,8	0,2
Số mol tương đương axeton tính theo số mol (trong sản phẩm đáy lò)	0,01	0,08	0,02	0,08		0,18	0,03			0,009		0,409	

Do đó, đã xác định tỷ lệ đương lượng axeton bị thất thoát trong phương pháp theo sáng chế, tính theo tỷ lệ axeton đã dùng (16,58mol) và bằng 2,5%.

3.C1: Thử nghiệm so sánh không bao gồm phương pháp thủy phân

Thử nghiệm I1 được lặp lại mà không bổ sung nước.

Nồng độ tương ứng của các thành phần riêng biệt có trong sản phẩm đầu ra của lò phản ứng, phần chưng cất và sản phẩm đáy lò và khối lượng mol đương lượng axeton trong sản phẩm đáy lò được xác định như đã được mô tả đối với I1 và được liệt kê trong bảng 2 dưới đây (NI = không xác định).

Bảng 2

Các phân đoạn	Axeton	Mesityl oxit(và isome)	Rượu điaxeton	Điaxeton amin	TMDH pyridin	Axetonin	Phoron	Không xác định	Triaxeton amin	Isophoron	Không xác định	Tổng số	Nước
Sản phẩm đầu ra của lò phản ứng 1 kg	57,2	8,8	0,6	22,7	4,1	3,0	0,0	1,4	12,8	0,5	2,0	93,0	8,4
Phần chưng cất 750 g	68,8	10,1	0,5	00,9	3,8	1,5	0,0	0,8	0,6	0,0	0,0	85,7	10,0
Sản phẩm đáy lò 192 g	0,0	0,0	0,0	44,8	3,3	9,8	0,0	4,5	58,0	3,1	12,7	96,1	1,8
Khối lượng mol tương đương axeton tính theo số mol (trong sản phẩm đáy lò)	0,0	0,0	00,0	00,16		0,37	0,0			0,114		0,644	

Sau đó đã xác định được rằng đương lượng axeton đã dùng trong sản phẩm đáy lò là 3,9% và vì vậy, bị thất thoát thêm ở các bước phản ứng tiếp theo với amoniac.

4. Kết quả

4.1) phần chưng cất và sản phẩm đáy lò trong I1 (phần chưng cất: 747 g; sản phẩm đáy lò 200 g) và trong C1 (phần chưng cất: 750 g; sản phẩm đáy lò: 192 g) hầu như có thể được thu hồi với tỷ lệ tương đương;

4.2) Hàm lượng TAA có trong sản phẩm đáy lò trong I1 cao hơn so với C1, tức là hiệu suất tuyệt đối của TAA với phương pháp theo sáng chế là cao hơn.

4.3) Tỷ lệ giữa đương lượng axeton không bị thất thoát trong sản phẩm đáy lò và vì vậy có thể phản ứng ở mức độ cao trong phương pháp theo sáng chế theo I1. Thực tế cho thấy trong I1 (bảng 1), tỷ lệ giữa axeton, mesityl oxit và rượu điaxeton được tìm thấy trong sản phẩm đáy lò với tỷ lệ axetonin và isophoron giảm đồng thời. Hơn nữa, thực tế cho thấy, trong phương pháp theo sáng chế, rõ ràng là các sản phẩm phụ có khối lượng phân tử cao hơn đã bị phân giải để tạo ra axeton hoặc mesityl oxit. Ngược lại, điều này lại không đúng với phương pháp theo sáng chế (C2; bảng 2). Điều quan trọng là tổng hàm lượng tương đương axeton trong sản phẩm đáy lò ở C1 thì cao hơn tổng hàm lượng tương đương axetonin số trong sản phẩm đáy lò ở I1.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp điều chế triaxeton amin, bao gồm các bước:

- a) cho axeton phản ứng với amoniac với sự có mặt của chất xúc tác K1 để tạo ra sản phẩm thô RP1 chứa triaxeton amin, axeton, mesityl oxit và ít nhất một sản phẩm phụ được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, phoron, isophoron;
- b) tách lấy ít nhất một phần axeton và/hoặc mesityl oxit từ RP1 bằng cách chưng cất;
- c) bổ sung amoniac và bổ sung tùy ý axeton vào axeton và/hoặc mesityl oxit mà đã được tách từ RP1 ở bước (b), và cho ít nhất một phần amoniac đã được bổ sung phản ứng với axeton và/hoặc mesityl oxit đã được bổ sung với sự có mặt của chất xúc tác K2 để tạo ra TAA, nhờ đó thu được sản phẩm thô RP2 chứa triaxeton amin;

khác biệt ở chỗ,

- d) trước khi và/hoặc trong khi tách lấy axeton và/hoặc mesityl oxit từ RP1 bằng cách chưng cất ở bước (b), nước được bổ sung vào RP1 và ít nhất một trong số các sản phẩm phụ trong RP1, được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, phoron, isophoron, được cho phản ứng ít nhất một phần với nước, sao cho ít nhất một trong số các sản phẩm phụ trong RP1 được phân giải ít nhất một phần thành mesityl oxit và/hoặc axeton.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ở bước (d), trong quá trình tách lấy axeton và/hoặc mesityl oxit từ RP1 bằng cách chưng cất ở bước (b), nước được bổ sung vào RP1 và ít nhất một trong số các sản phẩm phụ trong RP1, được chọn từ nhóm bao gồm rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin, phoron, isophoron được cho phản ứng ít nhất một phần với nước, sao cho ít nhất một trong số các sản phẩm phụ trong RP1 được phân giải ít nhất một phần thành mesityl oxit và/hoặc axeton.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó việc tách lấy ít nhất một phần axeton và/hoặc mesityl oxit từ RP1 bằng cách chưng cất ở bước (b) được thực hiện trong cột chưng cất.

4. Phương pháp theo điểm 3, trong đó khoảng nhiệt độ dùng để chưng cất ở bước (b) thấp hơn nhiệt độ sôi của triaxeton amin.
5. Phương pháp theo theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó bước (a) được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 180°C.
6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó tỷ lệ mol giữa axeton dùng ở bước (a) với amoniac dùng ở bước (a) nằm trong khoảng từ 3:1 đến 20:1.
7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó K1 là chất xúc tác dị thể.
8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó lượng nước được bổ sung ở bước (d) là $\geq 0,1\%$ khối lượng, tính theo tổng khối lượng của phoron, rượu điaxeton, điaxeton amin, axetonin và isophoron chứa trong RP1.
9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó phản ứng ở bước (c) được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 180°C.
10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó K2 là chất xúc tác dị thể.
11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, trong đó, ở bước (c), amoniac được bổ sung với lượng sao cho với mỗi mol axeton được dùng ở bước (c), amoniac được bổ sung với lượng nằm trong khoảng từ 0,05 mol đến 0,33 mol và ngoài lượng amoniac được bổ sung vào axeton này, với mỗi mol mesityl oxit dùng ở bước (c), amoniac được bổ sung với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 mol đến 0,66 mol.