

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.233

РАЗРАБОТКА БЕЗОТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДА (МОНОГИДРАТ)

А. Г. АСПРЯН^а, Г. А. БАГДАСАРЯН^б, А. Дж. МАРКОСЯН^б,
С. С. АЙОЦЯН^б и О. С. АТТАРЯН^б

^аИнститут прикладной химии "АРИАК" Республики Армении
Армения, 0053, Ереван, Арташатское шоссе, 5/2

^бНаучно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения

Институт органической химии
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: baghdasaryangayane@rambler.ru

Поступило 20 X 2016

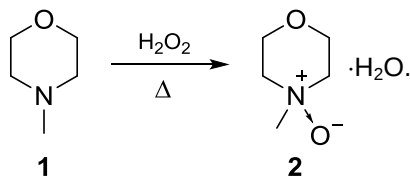
В предлагаемой работе нами рассмотрен синтез моногидрата N-метилморфолин-N-оксида (NMMO) и предложена технология его синтеза. Предлагаемая технологическая схема по синтезу NMMO внедрена в Институте прикладной химии Армении (АРИАК).

Рис. 1, библи. ссылок 9.

Ранее [1] обсуждался процесс синтеза основного исходного продукта N-метилморфолина **1** с целью получения из него N-метилморфолин-N-оксида (NMMO) **2**. В качестве вполне реальной альтернативы вискозному производству был признан технологический процесс, включающий в себя растворение древесной целлюлозы в сильно полярном органическом растворителе донорного типа — NMMO [2, 3]. Использование последнего в качестве как растворителя, так и реагента находит все более широкое применение в тонком органическом синтезе [4-7]. Исходя из вышеуказанного разработка технологии синтеза NMMO (моногидрата) является актуальной задачей в химической промышленности.

Результаты и их обсуждение

Первая стадия процесса, заключающаяся в окислении N-метилморфолина перекисью водорода при температуре 70°C в течение 2-6 ч, в литературе хорошо известна [8, 9].



Вторая стадия процесса — обезвоживание продукта **2**, описанная Джониакон и Косвиковой [8] с использованием в качестве азеотропа бензола, несовершенна и не обеспечивает получения кристаллической формы NMMO, т.е. NMMO (моногидрат) не имеет товарного вида.

Второй же метод, предложенный Брадским, включает в себя кристаллизацию NMMO в высококипящем диметилформамиде [9].

Нами же обезвоживание конечного продукта осуществляется отгонкой воды под вакуумом (30 мм рт.ст.) при температуре 85-90°C. После прекращения отгонки воды горячий продукт NMMO из нижней части реактора сливается в ацетон, и получается белая кристаллическая форма NMMO (моногидрат), которую направляют на фильтрацию и сушку.

Выход моногидрата **2** составляет 70-80% (т.пл. 74-76) [8,9]. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,22 (с, 3H, CH₃), 2,33 [м, 4H, N-(CH₂)₂], 3,63 [м, 4H, O-(CH₂)₂], 4,2 (шс., 2H, OH). Обратный ацетон после регенерации можно снова использовать в процессе выделения NMMO.

Экспериментальная часть

Описание технологической схемы. В реактор №1 из мерника №2 подается 21 л (*d*-0.92 г/см³) 4-метилморфолина. После подачи морфолина **1** реактор нагревают паром. Когда температура в реакторе достигает 70°C, нагрев прекращают и начинают подачу из мерника №3 16.5 л перекиси водорода (34%, *d*-1.13 г/см³) с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 73°C. Температуру в реакторе можно также регулировать, одновременно подавая в рубашку реактора холодную воду. После подачи рассчитанного количества перекиси водорода в течение 2-3 ч продолжают перемешивать при температуре 70°C еще 3-4 ч. Охлаждают, проверяют полноту превращения H₂O₂ (проба с KI), промывают ацетоном 2 раза (15-20 л). Маслообразный продукт из нижней части реактора №1 отделяют и направляют на колонку №5 для отгонки воды под вакуумом. После прекращения перегонки воды маслообразный продукт при температуре 80-90°C выливают в позицию №6, напол-

ненную 20 л ацетона. Образовавшиеся белые кристаллы NMMO направляют на фильтрацию и сушку под вакуумом. Температура сушки 50°C. Получают 19.3 кг (70-80%) N-метилморфолин-N-оксида **2** с температурой плавления 74–76°C. Обратный ацетон и воду после регенерации можно снова использовать в процессе.

Технологическая схема получения N-метилморфолин-N-оксида (моногидрата) **2** приведена на рисунке.

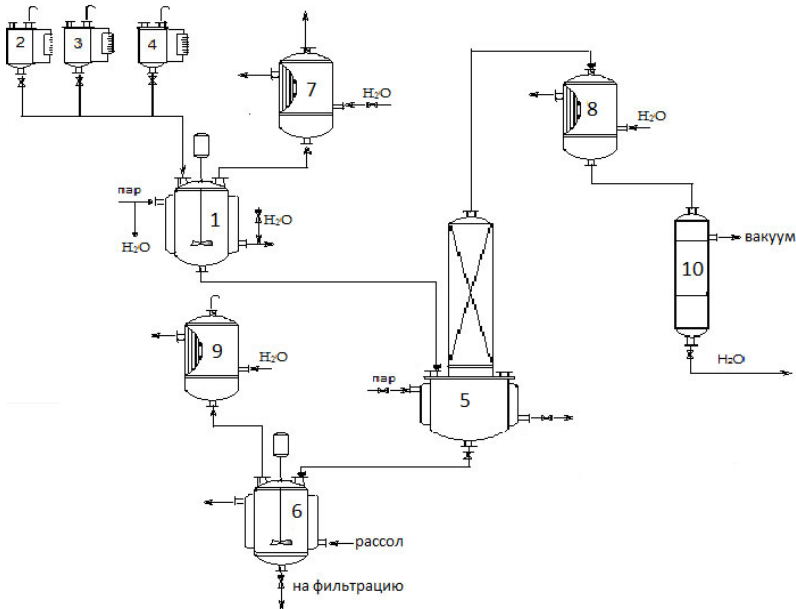


Рис. Технологическая схема процесса синтеза N-метилморфолин-N-оксида (моногидрата): 1 – реактор; 2 – мерник морфолина; 3 – мерник H_2O_2 ; 4 – мерник ацетона; 5 – ректификационная колонка; 6 – осадитель NMMO; 7, 8, 9 – конденсаторы, 10 – промежуточный сосуд.

Предлагаемая технологическая схема по синтезу NMMO(моногидрата) внедрена в Институте прикладной химии Армении (АРИАК).

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета по науке Министерства образования и науки Республики Армения (проект №SCS 15T-1D348).

**N-ՄԵԹԻԼՄՈՐՓՈԼԻՆ-N-ՕՔՍԻԴԻ (ՄՈՆՈՀԻԴՐԱՏԻ) ՍՏԱՅՄԱՆ
ԱՆՈՒՓՈՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ**

**Ա.Ն. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Գ. Ա. ԲԱԴԴԱՍՅԱՆ, Ա. Զ. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ,
Ս. Ս. ՀԱՅՈՑՅԱՆ և Ն. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է N-մեթիլմորֆոլին-N-օքսիդի սինթեզը և մշակվել է վերջինիս սինթեզի անթափոն տեխնոլոգիական գործընթացը:

N-Մեթիլմորֆոլին-N-օքսիդի կիրառման կարևորագույն նշանակությունը կայանում է նրանում, որ այն իդեալական լուծիչ է հանդիսանում ցեկլոդալի համար: N-Մեթիլմոր-

Ֆոլին-N-օքսիդը լայն կիրառություն ունի ոչ միայն որպես լուծիչ, այլ որպես ելանյութ նուրբ օրգանական սինթեզներում:

N-Մեթիլմորֆոլին-N-օքսիդի սինթեզի առաջարկվող տեխնոլոգիական գործընթացը մշակվել և իրականացվել է “ARIAK” կիրառական քիմիայի ինստիտուտում:

DEVELOPING WASTELESS TECHNOLOGY FOR N-METHYLMORPHOLINE-N-OXIDE (MONOHYDRATE) SYNTHESIS

**A. H. HASRATYAN^a, G. A. BAGHDASARYAN^b, A. J. MARKOSYAN^b,
S. S. HAYOTSYAN^b and H. S. ATTARYAN^b**

^aInstitute of Applied Chemistry “ARIAC”, Republic of Armenia
5/2, Artashat Ave., Yerevan, 0053, Armenia

^bThe ScientificTechnological Center of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
26, Azatutyan Ave., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: baghdasaryangayane@rambler.ru

As an alternative to the viscose production, some amount of the cellulose fibers are produced by the lyocell process by dissolution of cellulose in a polar organic solvent – N-oxide of N-methylmorpholine (NMMO) which has strong donor properties, forming hydrogen bonds with cellulose molecules, leading to swelling and dissolution. The area of usage of NMMO involves also its usage as a co-oxidizing agent in fine organic synthesis as well. Thus the development of the technological process for the synthesis of NMMO is an actual issue for the chemical industry.

The first stage of the process – oxidation of N-methylmorpholine by the hydrogen peroxide at the temperature of 70°C for 2-6 hours is well known in the literature.

The second stage is the crystallization of the product – NMMO monohydrate from the obtained aqueous solution. The procedure described in the literature, with the application of azeotropic distillation of water with benzene is not applicable for the large scale production as the final product is not sufficiently pure and does not have a marketable condition i.e. the NMMO monohydrate is not obtained as crystals. Other method suggests the usage of high boiling DMF for the crystallization.

For the crystallization of NMMO we suggested the alternative way, by simple pouring of the reaction mixture from the bottom valve of the distillation apparatus into acetone, the white crystalline form of NMMO monohydrate is obtained. The regenerated acetone can be further used for the precipitation of NMMO.

The presented technological scheme of the synthesis and precipitation of NMMO is implemented in the Armenian Institute of Applied Chemistry (ARIAC).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Маркосян А.Дж., Багдасарян Г.А., Оганесян Г.П., Аттарян О.С., Асратян Г.В. // Журнал прикл. химии, 2013, т. 86, №6, с. 902.
- [2] Berger W. // LenzingerBer., 1994, №9, p. 11.
- [3] Vollbracht L. // ChemiefasernTextilind, 1978, Bd 39, №9, p. 935.
- [4] Sivic M.R. / N-Methylmorpholine-N-oxide – e-EROS Encyclopedia of Reagents in Organic Synthesis – John Wiley and Sons, 2007.

- [5] Закарян Г.Б., Айоцян С.С., Аттарян О.С., Асратян Г.С. // ЖОХ, 2015, т. 85, вып 7. с. 212.
- [6] Zaqaryan G.B., Hayotsyan S.S., Attaryan H.S., Hasratyan G.V. // Russ. J. Gen. Chem., 2016, v. 86, №2, p. 414.
- [7] Zaqaryan G.B., Hayotsyan S.S., Ayvazyan A.G., Tamazyan R.A., Panosyan H.A., Danagulyan G.G., Attaryan H.S. // Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2016, v. 52, issue. 4, p. 253.
- [8] Joniak D., Kosvikova B. A. с. 218714 // Sposob pripravy N-metylmorfolin-N-oxidu. ЧССР, 1985.
- [9] Брадский М.С. А. с. (СССР) 1735290 А-1 // Способ получения N-метилморфолин-N-оксида, 1992, БИ 19.