

Warszawa, 22 kwietnia 1939 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 28062.

Kl. 12 q, 5.

Cesare Barbieri
(New-York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób wytwarzania amin.

Zgłoszono 27 lutego 1937 r.

Udzielono 20 lutego 1939 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania amin.

Dotychczas do wytwarzania amin stosowano sposoby najrozmaitsze. Na ogół za pomocą dawniejszych sposobów otrzymywano produkty z małą wydajnością i zanieczyszczone, zawierające uboczne produkty reakcji, izomery, polimery i związki podobne. Największą wadą dawniejszych sposobów była niemożność produkowania amin na dużą skalę, ponieważ zadowalająca produkcja w skali przemysłowej lub masowej była w praktyce niewykonalna. Aby uniknąć wad tych sposobów, wysuwano rozmaite propozycje. Spośród nich na szczególną uwagę zasługują te, które zmierzały do wytwarzania amin na szerszą ska-

łę przemysłową. Na przykład, Carme w patencie amerykańskim nr 1 832 534 opisuje złożony proces wytwarzania etylenodwuminy.

Znane są również sposoby wytwarzania amin w skali przemysłowej. Spośród tych sposobów zasługują na uwagę sposoby polegające na zastosowaniu wysokich temperatur i wysokich ciśnień. Przy przeprowadzaniu procesów, wymagających stosunkowo wysokich temperatur, wytwarzają się również produkty reakcji ubocznych, produkty polimeryzacji i rozkładu, przy czym powstają trudności, związane z regulowaniem warunków cieplnych. Inne procesy, stosujące wysokie ciśnienia, wymagają stosowania masywnej i kosztownej aparatury,

w której przeprowadzanie procesu jest również kosztowne. Jak wiadomo, nie znana jest dotychczas w przemyśle zupełnie zadowalająca, wykonalna w skali technicznej metoda wytwarzania produktów handlowych z dużymi wydajnościami w aparacie o stosunkowo prostej konstrukcji, pracującym pod stosunkowo niskimi ciśnieniami i w niskich temperaturach.

W myśl wynalazku niniejszego unika się wad dawnych procesów oraz osiąga się wytwarzanie amin w sposób handlowo opłacalny.

Sposób wytwarzania amin według wynalazku niniejszego polega na tym, że najpierw wytwarza się ciekłą emulsję, zawierającą haloidek węglowodoru alifatycznego oraz amoniak, a następnie ogrzewa się tę ciekłą emulsję w celu wytworzenia chlorowcowodorku aminy.

Przy sposobie niniejszym czynniki reagujące stykają się ze sobą dokładnie w stanie ciekłym i reakcję przeprowadza się, praktycznie biorąc, całkowicie w stanie ciekłym. W tym procesie składniki reakcji miesza się dokładnie w postaci emulsji, wytwarzanej korzystnie w osobnym aparacie. Następnie emulsję wprowadza się do naczynia reakcyjnego, w którym reakcję przeprowadza się pod stosunkowo niskim ciśnieniem i w stosunkowo niskiej temperaturze. Przez usunięcie ciekłej masy z naczynia reakcyjnego można wyosobnić produkt stały.

Poniżej podane przykłady służą do wyjaśnienia wynalazku.

Przykład I. Wytwarzanie etyloaminy ($C_2H_5NH_2$). Jako materiały wyjściowe stosuje się bromek etylu i wodny roztwór amoniaku. Ponieważ wodny amoniak i bromek etylu nie mieszają się ze sobą, więc zgodnie z wynalazkiem niniejszym stosuje się środek emulgujący. Okazało się, że dobre wyniki dają odczynniki stosowane w następujących ilościach: około 3000 części objętościowych 19%-owego amoniaku, oko-

ło 200 części objętościowych bromku etylu, około 65 części objętościowych alkoholu etylowego i około 15 części objętościowych 10%-owego roztworu mydła. Odczynniki te można zemulgować w odpowiedni sposób. Okazało się, że w praktyce dobre wyniki daje zastosowanie w tym celu młyną kolojdowego.

Okolo 1000 części objętościowych 19%-owego wodnego roztworu amoniaku wprowadza się do naczynia reakcyjnego i ogrzewa do temperatury (około $100^{\circ}C$) powodującej mały wzrost ciśnienia, w przybliżeniu do 7 kg/cm^2 . Następnie wprowadza się kolejno trzy porcje (mniej więcej po 1000 części objętościowych każda) wyżej opisanej emulsji w odstępach pięciominutowych pomiędzy porcjami. W pięć minut po wprowadzeniu ostatniej porcji wyładowuje się zawartość naczynia reakcyjnego, po czym poddaje się ją odparowywaniu i odzyskuje amoniak. Stężony roztwór soli aminy wprowadza się do ogrzewanego naczynia, zawierającego obojętny olej o wysokim punkcie wrzenia, tak iż resztę wody można usunąć przez odparowanie.

Wówczas wprowadza się wodorotlenek sodowy, oddestylowuje etyloaminę, oziębia w chłodnicy i pochłania w wodzie.

Odzyskiwanie bromku sodowego można przeprowadzać w jakikolwiek sposób, lecz najlepiej jest uskutecznić je tak, jak niżej podano. Do naczynia, z którego oddestylowano aminę, wprowadza się wodę w ilości dostatecznej do rozpuszczenia bromku sodowego, wytworzonego podczas reakcji; otrzymany wodny roztwór bromku oddziela się od obojętnego oleju i odparowuje do sucha.

Do wytwarzania bromku etylowego z bromku sodowego, pochodzącego z wyżej wspomnianej reakcji, w której stosuje się wodorotlenek sodowy, użyto następujących produktów: bromku sodowego, alkoholu etylowego i kwasu siarkowego.

Ilości stosunkowe odczynników są następujące:

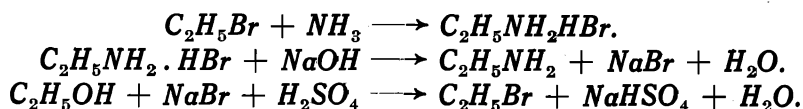
8,8	części wagowych	kwasu siarkowego,
4,1	"	"
2,8	"	alkoholu etylowego,
3,7	"	wody,
	"	bromku sodowego.

Miesza się kwas siarkowy z wodą i pozostawia do ostygnięcia, po czym wprowadza się go do autoklawu i dodaje alkoholu etylowego oraz bromku sodowego. Tempe-

raturę powoli podnosi się dopóty, aż bromek etylu zacznie oddestylowywać, wówczas zbiera się go i stosuje ponownie do wytwarzania etyloaminy.

Ponieważ odzyskiwanie amoniaku daje wyniki bardzo zadowalające i z odpadowego bromku sodowego otrzymuje się bromek etylu z dużą wydajnością, więc główny koszt stanowi tutaj alkohol etylowy.

Reakcja wytwarzania aminy przebiega według równań następujących:



Przykład II. Wytwarzanie etylenodwuaminy. W przykładzie niniejszym jako materiały wyjściowe stosuje się dwuchlorek etylenu i wodny roztwór amoniaku. Ponieważ dwuchlorek etylenu i amoniak są cieczami nie mieszającymi się ze sobą, więc należy zastosować środek emulgujący. Okazało się, że dobre wyniki daje stosowanie odczynników w następujących stosunkach ilościowych: 3000 części objętościowych 19%-owego wodnego roztworu amoniaku, 200 części objętościowych dwuchloru etylenu, 65 części objętościowych alkoholu etylowego i 15 części objętościowych 10%-owego roztworu mydła.

1000 części wagowych 19%-owego wodnego roztworu amoniaku wprowadza się do naczynia reakcyjnego i ogrzewa do temperatury około 100°C pod ciśnieniem wynoszącym 7 kg/cm². Następnie w odstępach pięciominutowych wprowadza się kolejno trzy porcje emulsji po 1000 części każda. W pięć minut po dodaniu ostatniej porcji wyładowuje się zawartość naczynia reakcyjnego.

Mieszaninę reakcyjną odparowuje się i odzyskuje amoniak. Stężony roztwór soli aminowych albo suche sole aminowe wprowadza się do ogrzewanego naczynia, zawierającego obojętny olej o wysokim punkcie

wrzenia, i przez odparowanie w tych warunkach usuwa wodę pozostałą z pierwszego stadium. Następnie wprowadza się suchy wodorotlenek sodowy i skrapla oraz zbiera frakcję dwuamin, wrzącą w temperaturze 117° — 135°C, po czym oddestylowuje się w próżni aminy, wrzące powyżej 135°C, skrapla je i zbiera.

Jeśli zamiast dwuchloru etylenu będzie się stosowało do wytwarzania etylenodwuaminy bromochlorek etylenu, to jako produkt końcowy podczas wytwarzania reakcji zasadowej powstawałby bromek sodowy, który można stosować ponownie do wytwarzania bromochloru etylenowego przez traktowanie chlorem i nienasyconymi węglowodorami, otrzymywanymi z krakowej destylacji „gyro” ropy naftowej.

Zaleca się stosować około 4000 części objętościowych 19%-owego NH₃ na około 200 części objętościowych dwuchloru etylenu.

Przykład III. Wytwarzanie izo - propyloaminy. W celu wytwarzania izo - propyloaminy przygotowuje się najpierw emulsję, zawierającą około 3000 części objętościowych 19%-owego wodnego amoniaku i 200 części objętościowych bromku izo-propylowego. Zaleca się wprowadzić do tej emulsji około 65 części objętościowych al-

koholu etylowego i około 15 części objętościowych 10%-owego roztworu mydła. Następnie poddaje się emulsję reakcji wprowadzając ją do odpowiedniego aparatu reakcyjnego i ogrzewając do takiej temperatury, któraby spowodowała wzrost ciśnienia do wartości około 7 kg/cm². W praktyce zaleca się przed wprowadzeniem emulsji do naczynia reakcyjnego zmieszać ją z około 1000 części objętościowych 19%-owego amoniaku.

Po skończonej reakcji usuwa się zawartość naczynia. Mieszaninę reakcyjną odparowuje się i odzyskuje amoniak. Stężony roztwór soli aminowych wprowadza się do ogrzanego naczynia, zawierającego obojętny olej o wysokim punkcie wrzenia, i usuwa resztę wody przez odparowanie. Następnie wprowadza się suchy wodorotlenek sodowy i oddestylowuje izo - propyloaminę, skrapla ją w chłodnicy i pochłania w wodzie. Pozostałe zabiegi są podobne do zabiegów opisanych szczegółowo powyżej w przykładzie I.

W poprzednich przykładach opisano wytwarzanie etyloaminy oraz etylenodwuaminy. Oczywiście można w ten sposób wytwarzać również inne aminy. Tak więc można wytwarzać aminy z haloidków nasyconych i nienasyconych węglowodorów alifatycznych, jak również z haloidków węglowodorów aromatycznych, cyklicznych lub innych. Spośród haloidków alifatycznych węglowodorów nienasyconych można wymienić następujące: dwuchlorek etylenu, dwubromek etylenu, bromochlorek etylenu, dwuchlorek propylenu, dwubromek propylenu oraz bromochlorek propylenu. Spośród haloidków węglowodorów nasyconych należy wymienić następujące: bromek etylu, chlorek etylu, bromek izo-propylu, chlorek izo-propylu, bromek propylu, chlorek propylu, bromek butylu, chlorek butylu, bromek amylu oraz chlorek amylu. Poniżej podano następujące zestawienie różnych materiałów wyjściowych lub odczynników, których można użyć w procesie niniejszym.

Zestawienie.

Odczynnik	Punkt wrzenia	Stan normalny	Wytworzone aminy	Punkt wrzenia
dwuchlorek etylenu	84°C	ciekły	etylenodwuamina	118°C
dwubromek etylenu	131°C	"	"	"
chlorobromek etylenu	107°C	"	"	"
dwuchlorek propylenu	97°C	"	propylenodwuamina	120°C
dwubromek propylenu	142°C	"	"	"
chlorobromek propylenu	114°C	"	"	"
bromek etylu	39°C	"	etyloamina	19°C
chlorek etylu	12°C	"	"	"
bromek izo-propylu	60°C	"	izo-propyloamina	32°C
chlorek izo-propylu	36°C	"	"	"
bromek propylu	71°C	"	propyloamina	49°C
chlorek propylu	46°C	"	"	"
bromek butylu	101°C	"	butyloamina	78°C
chlorek butylu	78°C	"	butyloamina	78°C
bromek amylu	128°C/740 mm	"	amyloamina	104°C
chlorek amylu	107°C/740 mm	"	"	"

Wyrażenie „alkyl”, użyte w niniejszym opisie i zastrzeżeniach patentowych oznacza nie tylko rodniki węglowodorów typu alkylowego, takie jak etyl, propyl, butyl, lecz także rodniki węglowodorów typu alkylenowego, takie jak etylen, propylen, butylen itd.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania amin, znamien-ny tym, że wytwarza się emulsję z haloideku węglowodoru alifatycznego, w stanie ciekłym, i z amoniaku, a następnie ogrzewa się tę emulsję w celu wytworzenia chlorowcowodorku aminy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że stosuje się haloidek niższego węglowodoru alifatycznego.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamien-ny tym, że wytworzoną emulsję, zawierającą wodny roztwór amoniaku, haloidek alkylowy niższego rzędu w stanie ciekłym oraz odczynnik emulgujący, poddaje się ogrzewaniu do mniej więcej 100°C, aby spowodować wytworzenie się chlorowcowodorku aminy.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamien-ny tym, że emulsję ogrzewa się pod ciśnieniem około 7 atm, aby spowodować wytworzenie się chlorowcowodorku aminy.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamien-ny tym, że chlorowcowodorek aminy

czyni się zasadowym w celu wytworzenia aminy oraz haloideku potasowca, po czym haloidek potasowca wprowadza się w reakcję z alkoholem w obecności kwasu w celu wytworzenia chlorowcoalkylu niższego rzędu, stosowanego do wytwarzania wspomnianej emulsji.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamien-ny tym, że ciekły haloidek alkylowy niższego rzędu emulguje się z alkoholem i wodnym roztworem mydła.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamien-ny tym, że jako haloidek alkylowy niższego rzędu stosuje się haloidek etylu, np. bromek etylu.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamien-ny tym, że emulsję, zawierającą około 3000 części objętościowych 19%-owego wodnego amoniaku, około 200 części objętościowych któregośkolwiek z haloideków, jak bromku etylowego, bromku izo-propylowego albo dwuchloru etylenu, i około 15 części objętościowych 10%-owego roztworu mydła, wprowadza się do około 1000 części objętościowych 19%-owego wodnego roztworu amoniaku, zawartego w zamkniętym naczyniu reakcyjnym, w którym masę tę poddaje się ogrzewaniu w celu wytworzenia chlorowcowodorku aminy.

Cesare Barbieri.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.