



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.08.71 (P. 150078)

Pierwszeństwo: 07.01.71 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 15.04.73

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

MKP
C01b 21/16

Int. Cl.¹
C01B 21/16

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ugine Kuhlmann, Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania hydrazyny

1.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania hydrazyny z amoniaku i nadtlenu wodoru.

Znane sposoby wytwarzania hydrazyny polegają na utlenianiu amoniaku za pomocą podchlorynu sodowego, w bardzo rozcieńczonym roztworze wodnym, w tak zwanym procesie Raschiga lub za pomocą chloru; w fazie gazowej, ewentualnie w obecności ketonu w celu wytworzenia przejściowo azyny ketonu, hydrazonu lub dwuazyny. W niektórych wariantach tych metod stosuje się mocznik jako źródło amoniaku in. situ. Poza poważnymi trudnościami technologicznymi związanymi z wyjątkową wrażliwością hydrazyny na utlenianie lub z silnie korodującym charakterem środowiska reakcji, dużą niedogodnością w stosowaniu tych metod jest otrzymywanie znacznych ilości chlorku metali alkalicznych, których oddzielenie od hydrazyny jest bardzo kosztowne, a waloryzacja bardzo trudna.

Wiadomo również z francuskiego opisu nr 2092734, że utlenianie amoniaku nadtlakiem wodoru wobec ketonu R_1-CO-R_2 oraz w obecności nitrylu R_3-CN prowadzi do uzyskania azyny ketonu o wzorze ogólnym 1.

Obecnie, w czasie kontynuacji badania nad reakcją z francuskiego opisu nr 2092734, stwierdzono, że nitryl przekształca się w czasie reakcji w amid kwasowy i że można ją opisać schematem 1. Obok azyny ketonu wytwarza się pewna ilość, zazwyczaj niewielka innych pochodnych hydrazyny i ketonu R_1-CO-R_2 , spośród których zidentyfikowano dwuazynę o ogólnym wzorze 2 i hydrazon o ogólnym wzorze 3.

Spostrzeżenia te postanowiono wykorzystać w sposobie

2

wytwarzania hydrazyny w postaci wolnej lub w postaci jednej z jej soli lub w postaci mieszaniny wolnej hydrazyny i przynajmniej jednej z jej soli, wychodząc z amoniaku i nadtlenu wodoru, jako surowców. W przypadku otrzymywania soli hydrazyny stosuje się również odpowiedni kwas.

Ulepszenia reakcji, w wyniku której uzyskuje się azynę ketonu, z lepszą wydajnością i bez domieszek produktów ubocznych dokonuje się przez zastosowanie w niej katalizatora. Drugim środkiem technicznym zwiększającym wydajność jest takie prowadzenie frakcjonowanej destylacji mieszaniny poreakcyjnej, które zapobiega przedwczesnej hydrolizie azyny ketonu.

Celem wynalazku jest również ułatwienie przebiegu reakcji hydrolizy i zwiększenie stopnia hydrolizy.

Sposób według wynalazku składa się z pięciu etapów, których połączenie pozwala na otrzymanie hydrazyny i / lub jej soli z amoniaku i nadtlenu wodoru oraz, ewentualnie, z kwasu odpowiadającego żądanej soli. Pierwszym etapem jest wytworzenie azyny ketonu w reakcji amoniaku z nadtlakiem wodoru i z R_1-CO-R_2 i z nitrylem R_3CN , ewentualnie w obecności środka stabilizującego nadtlaki wodoru oraz, jako katalizatora, soli amonowej lub soli metali alkalicznych beztlenowych lub tlenowych kwasów mineralnych, alifatycznych lub aromatycznych kwasów karboksylowych lub kwasów alkilo lub arylosulfonowych zawierających poniżej 20 atomów węgla, przy czym sól taką stosuje się w ilości od 0,01 do 2% wagowych w stosunku do mieszaniny reakcyjnej, a R_1 i R_2 oznaczają rodniki alkilowe liniowe lub rozgałęzione lub rodniki cykloalkilo-

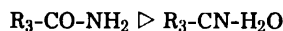
we zawierające do 10 atomów węgla, lub rodniki fenyłowe, ewentualnie podstawione rodnikami trwałymi w środowisku reakcji, przy czym R_1 i R_2 mogą tworzyć rodniki alkilenowy liniowy lub rozgałęziony zawierający 3–11 atomów węgla, R_3 oznacza rodnik acykliczny lub cykliczny zawierający poniżej 8 atomów węgla lub rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony grupami trwałymi w środowisku reakcji, takimi jak grupa metylowa, grupa metoksylowa, atom chloru, atom bromu, atom fluoru, grupa nitrowa.

Drugim etapem procesu jest wydzielenie drogą destylacji frakcjonowanej azyny ketonu oraz amidu kwasowego zawartych w mieszaninie poreakcyjnej. W trzecim etapie frakcję zawierającą azynę ketonu poddaje się hydrolizie za pomocą wody i/lub mocnego kwasu, przy czym otrzymuje się hydrazynę i/lub sól hydrazyny odpowiadającą użytemu kwasowi i regeneruje się wyjściowy keton. Czwartym etapem jest wydzielenie hydrazyny i/lub soli hydrazyny oraz uwolnionego ketonu i zawrócenie tego ketonu do etapu syntezy azyny ketonu. Piątym i ostatnim etapem jest przerób frakcji zawierającej amid kwasowy w celu odzyskania wyjściowego nitrylu i zawrócenia tego ostatniego do etapu wytwarzania azyny ketonu.

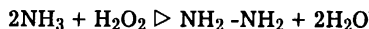
Sposób według wynalazku zilustrowany jest schematem podanym na fig. 1, gdzie A oznacza reaktor do otrzymywania mieszaniny azyny ketonu i amidu kwasowego, przy czym amoniak i nadtlenek wodoru doprowadzane są przewodem (1) i (2), B oznacza aparaty do wydzielenia azyny ketonu i amidu, z których frakcja zawierająca azynę ketonu kierowana jest do C a frakcja zawierająca amid kierowana jest do E, C oznacza aparaty, w których frakcja zawierająca azynę ketonu poddawana jest hydrolizie, D oznacza aparaty do wydzielenia hydrazyny i/lub jej soli odbieranych przewodem (3), oraz równocześnie, do wydzielenia ketonu regenerowanego podczas hydrolizy, wprowadzanego przewodem (4) do reaktora A, E oznacza aparaty do przerobu amidu, z regeneracją nitrylu, który odprowadza się przewodem (5) do reaktora A.

Schematy reakcji hydrolizy azyny ketonu i odpowiednia amidu kwasowego są zobrazowane na schematach 2 i 3.

Schemat reakcji odwodnienia amidu kwasowego jest następujący



Ze schematów tych wynika, że zastosowanie ostatniego etapu procesu pozwala, przy zwracaniu odzyskanego nitrylu oraz ketonu uwolnionego podczas hydrolizy azyny ketonu, na przeprowadzenie syntezy hydrazyny przy użyciu tylko zasadniczych substratów, a więc amoniaku i nadtlenu wodoru, co można zobrazować schematem



Można jednakże, nie naruszając istoty wynalazku, nie przerabiać części lub całości frakcji zawierającej amid kwasowy w celu wydzielenia go. W tym wypadku wystarczy wprowadzić do pierwszego etapu ilość nitrylu odpowiadającą ilości odrzuconego amidu.

Pierwszy etap procesu, reakcja amoniaku z nadtlakiem wodoru i ketonem $R_1\text{-CO-R}_2$, w obecności nitrylu $R_3\text{-CN}$, w celu otrzymania odpowiedniej azyny ketonu, może być przeprowadzony według wskazań zawartych we francuskim opisie patentowym nr 2092734 z dnia 12.VI.1970 r. Zgodnie z opisem patentowym francuskim nr 2092734, do wytworzenia hydrazyny sposobem według wynalazku

można stosować cały szereg opisanych tam ketonów. Jednakże korzystniej jest, dla ułatwienia prowadzenia procesu stosować niższy dwualkylketon, w którym każdy z rodników R_1 i R_2 oznacza rodnik alkilowy zawierający 1–3 atomy węgla. Korzystnie jest stosować aceton i metyloetyloketon.

Rodnik R_3 nitrylu może oznaczać rodnik acykliczny lub cykliczny, zawierający poniżej 8 atomów węgla, lub rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony grupami trwałymi w środowisku reakcji, takimi jak grupa metylowa, grupa metoksylowa, atom chloru, atom bromu, atom fluoru, grupa nitrowa.

Jako nitryle nadające się do stosowania w sposobie według wynalazku można przytoczyć, na przykład, acetonitryl, propionitryl, butyronitryl, izobutyronitryl, nitryl cykloheksylokarboksylowy, benzonitryl, o-, m- lub p-toluenonitryl, p-metoksybenzonitryl, m-chlorobenzonitryl, p-nitrobenzonitryl. Korzystnie jest, z uwagi na dostępność stosować acetonitryl i benzonitryl.

Reakcję amoniaku z nadtlakiem wodoru, ketonem i nitrylem prowadzi się w fazie ciekłej, w temperaturze od około 0°C do około 100°C. Reakcję można prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod ciśnieniem zwiększonym, do 10 atm, jeśli jest to potrzebne do utrzymania amoniaku w roztworze reakcyjnym.

Reakcję można prowadzić w obecności wody. Do mieszaniny reakcyjnej można również dodać rozpuszczalnik, zwłaszcza dla ułatwienia ujednoludnienia jej. W tym przypadku korzystnie jest stosować rozpuszczalnik z grupy jednoalkoholi alifatycznych zawierających 1–4 atomy węgla, na przykład metanol, etanol, n-propanol, izopropanol, n-butanol, II-rz. butanol, izobutanol, III-rz. butanol. Ilość wody i rozpuszczalnika nie mają zasadniczego znaczenia. Można użyć, na przykład, do około 50 moli wody i rozpuszczalnika na mol nadtlenu wodoru wziętego do reakcji.

Reagenty mogą być wzięte do reakcji w ilościach stechiometrycznych. Można również stosować niedomiar lub nadmiar moli jednego lub więcej reagentów. Na przykład, można użyć 0,5–10 moli ketonu i amoniaku na mol nadtlenu wodoru. Nitryl korzystnie jest stosować w ilości równomolowej w stosunku do nadtlenu wodoru lub wyższej, od 1 do 10 moli nitrylu na mol H_2O_2 .

Reagenty można stosować w postaci handlowej. Można zwłaszcza używać amoniak bezwodny lub w typowym roztworze wodnym a nadtlenek wodoru w roztworach wodnych zawierających 30–90% wagowych H_2O_2 . Woda wprowadzana do środowiska reakcji z tymi roztworami może stanowić część lub całość wody wprowadzonej do układu.

Korzystne jest wprowadzenie do mieszaniny związku stabilizującego nadtlenu wodoru, takiego, jak kwas fosforowy, kwas nitrylotrójciowy, kwas etylenodwuamino-czteroociowy lub ich sole sodowe itp., w ilości od około 0,01 do około 1% wagowych w stosunku do ciężaru mieszaniny. Również korzystne jest dodanie, jako katalizatora, soli amonowej lub soli metalu alkalicznego, zwłaszcza litu, sodu lub potasu beztlenuowego lub tlenowego kwasu mineralnego lub alifatycznego lub aromatycznego kwasu karboksylowego lub kwasu alkilo lub arylosulfonowego, zawierającego poniżej 20 atomów węgla, których aniony są trwałe w utleniających warunkach środowiska.

Można przytoczyć, na przykład, następujące sole amonowe lub sole metali alkalicznych: fluorki, chlorki, siarczany, azotany, fosforany, pirofosforany, borany, węglany, mrówczany, octany, propioniany, maślane, izomaślane,

pentanokarboksylany, heptanokarboksylany, undekano-karboksylany, stearyniany, szczawiany, bursztyniany, glutarany, adypiniany, benzoesany, ftalany, metanosulfo-niany, etanosulfoniany, benzenosulfoniany, p-toluenosulfo-niany, itp. Sole te mogą być użyte w postaci gotowej, lecz można również, w przypadku soli amonowych, wytwarzać je w środowisku reakcji, z amoniaku zawartego w miesza-ninie, dodając do niej odpowiedni kwas. Dogodna ilość soli wynosi od 0,01 do 2% wagowych w stosunku do ciężaru całej mieszaniny.

Korzystne może być użycie soli amonowej kwasu odpo-wiadającego nitrylowi wziętemu do reakcji, z uwagi na fakt, że ta właśnie sól amonowa może wówczas towarzy-szyć amidowi kwasowemu w etapie odwodnienia go, a w wyniku odwodnienia soli otrzyma się ten sam nitryl, co użyty do reakcji. Taki wybór soli pozwala na uniknięcie wprowadzania do obiegu kołowego nitrylu niewielkich ilości nitrylu niepożądanego, otrzymanego w wyniku od-wodnienia soli amonowej kwasu karboksylowego odmien-nego od kwasu odpowiadającego nitrylowi użytemu do reakcji.

Reakcja może być prowadzona w sposób periodyczny, lub w sposób ciągły, w reaktorach połączonych szeregowo. Po zakończeniu reakcji opisanej schematem 1 oddziela się azynę ketonu oraz, oddzielnie, amid kwasowy od pozosta-łych składników mieszaniny reakcyjnej, w sposób dogodny dla przeprowadzenia dalszych operacji. Sposobem według wynalazku rozdział ten prowadzi się drogą destylacji frak-cjonowanej.

Z punktu widzenia ekonomiki procesu korzystny jest fakt, że w ogóle nie jest potrzebne prowadzenie dokładnego rozdziału podstawowych składników mieszaniny reakcyjnej i że na tym etapie całkowicie wystarczy pobieżny ich rozdział. Rozdział ten może być prowadzony w sposób periodyczny w kolumnie rektyfikacyjnej, lub w sposób ciągły, w kolumnach połączonych szeregowo, jak to poka-zano na fig. 2.

Pożądane jest uniknięcie przedwczesnej hydrolizy azyny ketonu w czasie rozdzielania, w związku z czym należy unikać ogrzewania mieszanin zawierających azynę ketonu przez dłuższy czas w podwyższonej temperaturze. Zada-walające rezultaty można uzyskać, tak ograniczając tem-peratury wrzenia mieszanin podczas destylacji, by nie przekroczyły one około 80°C przy odpowiednio dostosowa-nym ciśnieniu.

Wyższe, powyżej 120°C temperatury destylacji i odpo-wiadające im ciśnienia mogą być dopuszczalne przy zasto-sowaniu aparatów pozwalających na krótkie okresy prze-bywania cieczy, na przykład odparowalników i wyparek z filmem opadającym. Ciśnienia robocze mogą być łatwo określone w zależności od tych zaleceń i od rodzaju pro-duktu poddawanego destylacji. Ciśnienia te zawarte są w zakresie, na przykład, pomiędzy ciśnieniem panującym w reaktorze i około 400 mm Hg dla destylacji nie przerea-gowanego amoniaku oraz pomiędzy ciśnieniem atmosferycznym i 1 mm Hg dla innych składników które należy destylować w celu wydzielienia azyny ketonu.

Na fig. 2 przedstawiono schemat prowadzenia procesu według wynalazku w sposób ciągły, obejmujący, przykła-dowo sposób prowadzenia rozdziału ketonu i amidu. Ozna-czenia zastosowane już na fig. 1 zachowują na fig. 2 to samo znaczenie. Wystarczy więc opisać tylko sposób postępowania przy rozdzielaniu mieszaniny. Surową mieszaninę wy-chodzącą z reaktorów przewodem (6) wprowadza się do do pierwszej kolumny (7), gdzie prowadzi się oddzielanie

amoniaku, zawracanego przewodem (11) do reaktora.

Mieszaninę odebraną z dołu tej kolumny wprowadza się przewodem (8) do drugiej kolumny (9), gdzie destyluje się grupę lekkich składników, składającą się z nie przerea-gowanego ketonu i ewentualnie z alkoholu, do których dołą-cza się nie przereagowany nitryl, jeśli do prowadzenia reakcji wybrano niższy nitryl, lotny. Ta grupa produktów może zawierać, na przykład, aceton lub metyloetyloketon, metanol i acetonitryl. Wszystkie te składniki są bezpośred-nio zawracane do reakcji przewodem (10). Nie ma więc potrzeby oddzielania ich, a korzystne jest destylowanie ich razem w kolumnie (12), z której odbiera się przewodem (13) frakcję zawierającą azynę ketonu, w postaci azeotropu z wodą. Z dołu kolumny (12) odbiera się przewodem (14) amid kwasowy, który może zawierać ewentualnie nadmiar nieprzereagowanego nitrylu, jeśli początkowy wybór padł na nitryl mniej lotny niż azyna ketonu, na przykład na benzonitryl.

Azyna ketonu odbierana przewodem (13) w postaci roz-tworu wodnego może być w tym stanie poddana później-szej hydrolizie.

Hydrolizę azyny ketonu można prowadzić znanymi spo-sobami, bądź przez działanie silnym kwasem, takim jak kwas solny, kwas siarkowy lub kwas fosforowy, w roztwo-rze wodnym, w celu otrzymania odpowiedniej soli hydra-zyny w myśl reakcji oznaczonej schematem 3 i uwolnienia ketonu, zawracanego potem do procesu; bądź przez działa-nie wodą, w celu uzyskania w wyniku hydrolizy wolnej hydrazyny, w myśl reakcji zilustrowanej schematem 2, w postaci wodnego roztworu wodzianu hydrazyny. Hydro-lizę można prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym lub wyższym na przykład do 25 atm, w temperaturze od około 100°C do około 200°C, w aparacie do destylacji, zasilanym surową azyną ketonu i wodą. Keton do zawrócenia odbie-rany jest u szczytu kolumny rektyfikacyjnej.

Korzystnie jest jednakże prowadzić częściową hydrolizę azyny ketonu według wynalazku: najpierw, w pierwszym aparacie za pomocą wody, oddzielając hydrazynę od nie-przereagowanej azyny ketonu i od ketonu uwolnionego w trakcie hydrolizy, a następnie na pozostałą azynę ketonu podzielać mocnym kwasem w roztworze wodnym, otrzy-mując po hydrolizie odpowiednią ilość soli hydrazyny. Takie połączenie dwóch rodzajów hydrolizy jest korzystne wówczas, gdy równocześnie potrzebna jest wolna hydrazyna oraz jej sole, w którym to przypadku mogą ulec obniże-niu koszty eksploatacyjne.

Do prowadzenia hydrolizy według wynalazku skłania fakt, że kwaśna hydroliza azyn ketonów, prowadząca do soli hydrazyny jest łatwa do przeprowadzenia w sposób ilościowy; hydrolizę za pomocą wody trudno jest dobrze prowadzić, zwłaszcza, gdy zamierza się hydrolizować tym sposobem całą azynę ketonu, a to ze względu na charakter równowagi reakcji hydrolizy azyn ketonów za pomocą wody. Natomiast względnie łatwo można prowadzić częś-ciową hydrolizę za pomocą wody, korzystnie rzędu 20–70%, oraz następnie hydrolizować pozostałą azynę ketonu w środowisku kwaśnym.

Odwodnienie amidu kwasowego wytworzonego w reak-cji może być prowadzone znanymi metodami, opisanymi, na przykład w pracy: Houben-Weyl, cz. 3, str. 330 i nast. (Stuttgart, 1952), przy zastosowaniu chemicznego środka odwadniającego, takiego jak pięciotlenek fosforu, tlenochlorek fosforu, chlorek tionylu. Korzystniej jest prowadzić odwodnienie termiczne w fazie ciekłej lub gazowej, ewen-tualnie w obecności katalizatora takiego jak silikażel,

tlenek glinowy, pumeks, tlenek toru, fosforan boru, tlenek glinowy nasycony kwasem fosforowym do 5–30% wagowych, w temperaturze 200–600°C. Reaktor do odwadniania może być zasilany surowym amidem zebrany z dołu kolumny do destylacji azyny ketonu, zawierającym, w danym przypadku, nieprzereagowany nitryl. Można oczywiście, jeśli jest pożądane, prowadzić dodatkowo przejściowe oczyszczanie drogą destylacji lub krystalizacji.

Prowadzenie procesu według wynalazku jest łatwe i pozwala na uzyskiwanie wysokich wydajności, zmniejszenie korozji, ograniczenie do minimum zużycia ketonu i nitrylu, wyeliminowanie produktów ubocznych o wzorach: 2 i 3, które to związki w czasie procesu ulegają reakcji w kierunku wytworzenia azyny ketonu lub hydrazyny.

Przykład I. W reaktorze z nadbudowaną kolumną destylacyjną umieszcza się roztwór 20,5 g (0,5 mola) acetonitrylu, 58 g (1 mol) acetonu, 18 g (1 mol) wody, 1 g soli dwusodowej kwasu etylenodwuaminocetooctowego i 0,15 g octanu amonowego w 160 g (5 moli) metanolu. Przez roztwór ten barbotuje się gazowy amoniak, do momentu rozpuszczenia 14,6 g (0,86 mola) NH_3 . Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 50°C, po czym wprowadza się do niej, w ciągu 5 minut, 19,5 g wodnego roztworu nadtlenu wodoru zawierającego 70% wagowych H_2O_2 (0,4 mola).

Mieszaninę pozostawia się do reakcji w tej temperaturze na przeciąg 7 godzin, przy jednoczesnym barbotowaniu amoniaku z szybkością 1,7 g (0,1 mola) na godzinę. Następnie obniża się stopniowo ciśnienie do 200 mm Hg, w celu usunięcia nadmiaru amoniaku i oddestylowuje się pod tym ciśnieniem nie przereagowany metanol, aceton i acetonitryl, utrzymując w kotle destylacyjnym temperaturę wrzenia około 50°C. Odbiera się 173 g destylatu o temperaturze wrzenia 40°C o następującym składzie: 88,7% wagowych metanolu, 8,4% wagowych acetonu, 1,2% wagowych acetonitrylu, 0,1% wagowych azyny acetonu.

Następnie obniża się ciśnienie do 50 mm Hg i odbiera się frakcję wrzenia pod tym ciśnieniem w temperaturze 35°C, w ilości 76 g stanowiącą 44,3% wodny roztwór azyny acetonu. W kotle destylacyjnym pozostaje 29,6 g pozostałości zawierającej 88% wagowych acetamidu oraz łącznie 4,7% wagowych azyny acetonu i hydrazyny, w przeliczeniu na azynę acetonu. Całkowita ilość azyny acetonu wytworzonej w reakcji wynosi więc 35,2 g (0,314 mola), co odpowiada 78,5% wydajności w stosunku do nadtlenu wodoru. Do 76 g oddestylowanego wodnego 44,3% roztworu azyny acetonu (0,3 mola) dodaje się 20 g wody i wprowadza się stopniowo 57 g kwasu siarkowego o stężeniu 66° Bé (0,57 mola).

Obserwuje się natychmiastowe wypadanie osadu kwaśnego siarczanu hydrazyny. Uwolniony aceton oddestylowuje się pod ciśnieniem atmosferycznym. Odbiera się 32 g (0,55 mola) acetonu, który można zawrócić do reakcji. Kwaśną zawiesinę soli sączy się, odfiltrowaną sól przemycia niewielką ilością zimnej wody i suszy. Otrzymuje się 39 g kwaśnego siarczanu hydrazyny o czystości 99,4% (0,3 mola). Wydajność hydrolizy wynosi więc 100%. Wydajność całkowita procesu wynosi 75% w stosunku do nadtlenu wodoru użytego do reakcji.

Przykład II. Syntezę azyny acetonu prowadzi się w zespole trzech reaktorów połączonych szeregowo, pod ciśnieniem absolutnym 2 atm. Czas przebywania w każdym z reaktorów wynosi 2 godziny. W pierwszym i drugim reaktorze utrzymuje się temperaturę 50°C, w trzecim zaś temperaturę 60°C. Wszystkie reagenty wprowadzane są do pierwszego reaktora, z którego spływ jest grawitacyjny.

Odpowietrzenie umieszczone nad chłodnicą pozwala na utrzymanie ciśnienia i usunięcie gazów, wydzielanych w czasie reakcji. Gazy te składają się zasadniczo z tlenu i azotu i pochodzą z reakcji ubocznych.

Mieszaninę rozpręża się do ciśnienia atmosferycznego w kolumnie do odgazowania nie przereagowanego amoniaku, gdzie utrzymuje się ciecz w temperaturze 50°C mierzonej w dole kolumny. Ciecz przesyła się następnie do drugiej kolumny pracującej pod ciśnieniem 200 mm Hg, gdzie utrzymuje się temperaturę destylacji 40°C na szczycie kolumny a temperaturę wrzenia u dołu 50°C. Ze szczycu tej kolumny odbiera się mieszaninę metanolu, acetonu i acetonitrylu, którą zawraca się do procesu. Roztwór odchodzący z dołu kolumny zasila trzecią kolumnę, pracującą pod ciśnieniem 50 mm Hg, w której utrzymuje się temperaturę destylacji, na szczycie, 35°C i temperaturę wrzenia u dołu 50°C. Przez kolumnę tę destyluje wodny roztwór azyny acetonu.

U dołu kolumny odbiera się pozostałą mieszaninę, zawierającą zasadniczo acetamid. Zbiorniki służące do magazynowania reagentów, produktów przejściowych i finalnych pozwalają na zapewnienie regularnej pracy aparatów. Reaktory zasila się w sposób ciągły trzema strumieniami reagentów: 30,2 g/godz wodnego roztworu zawierającego 45% wagowych nadtlenu wodoru (0,4 mola H_2O_2), 2% wagowych soli sodowej kwasu etylenodwuaminocetooctowego i 0,3% wagowych kwasu octowego, 24 g/godz amoniaku (1,4 mola) oraz 184 g/godz mieszaniny zawierającej 55,7% wagowych metanolu (3,2 mola), 31,5% wagowych acetonu (1 mol) i 11,1% wagowych acetonitrylu (0,5 mola), składającej się z produktów zawróconych i uzupełnionej świeżymi reagentami i rozpuszczalnikiem dla pokrycia strat. Odzyskuje się, przez odparowanie, 12 g/godz amoniaku (0,7 mola) a następnie, przez destylację produktów lekkich, 130 g/godz mieszaniny zawierającej 76% wagowych metanolu (3,1 mola), 14,3% wagowych acetonu (0,32 mola), 4,4% wagowych acetonitrylu (0,14 mola) i 0,1% azyny acetonu. Mieszaninę tę zawraca się do obiegu. Z następnej kolumny wydestylowuje 72,5 g/godz wodnego roztworu zawierającego 47% wagowych azyny acetonu (0,304 mola). Z dołu kolumny odbiera się 23 g mieszaniny zawierającej 89% wagowych acetamidu (0,35 mola) i 4,2% azyny acetonu (0,009 mola).

Hydrolizę azyny acetonu prowadzi się za pomocą wody, w zestawie składającym się z trzech kolumn. Kolumna do hydrolizy, o średnicy 15 mm i długości 540 mm, wykonana ze stali kwasoodpornej i wypełniona kwasoodpornymi pierścionkami 4 mm, pracuje pod ciśnieniem absolutnym 5 atm, w temperaturze 130°C na szczycie oraz 150°C w dole kolumny. Jest ona zasilana na 3/4 wysokości mieszaniną składającą się z 72,5 g/godz wodnego 47% roztworu azyny acetonu (0,304 mola) pochodzącego z destylacji mieszaniny reakcyjnej, z 30 g/godz roztworu zasilającego 58% azyny acetonu (0,155 mola) zawróconego z kolumn do rozdzielania produktów hydrolizy oraz ze 105 g/godz wody.

Ze szczycu tej kolumny odbiera się 53 g/godz mieszaniny wzbogaconej w aceton, zawierającej 0,83 mola acetonu i 0,105 mola hydrazyny częściowo połączonej z acetonem, w postaci azyny lub dwuazirydyny. Z dołu kolumny odbiera się 154,5 g/godz roztworu wodnego wzbogaconego w hydrazynę, zawierającego 0,342 mola hydrazyny i 0,073 mola acetonu, połączonego z częścią hydrazyny. Otrzymany roztwór wodny poddaje się destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym w drugiej kolumnie, w celu wydzielenia acetonu

w postaci azyny acetonu, destylującej w mieszaninie z wodą i zawracanej do obiegu. Otrzymuje się 144,5 g/godz wodnego roztworu zawierającego 10,1% wagowych czystego wodzianu hydrazyny (0,292 mola). Mieszaninę wzbogaconą w aceton poddaje się również rektyfikacji pod ciśnieniem atmosferycznym, odbierając u szczytu 34 g/godz acetonu (0,58 mola), który można zawrócić do syntezy, oraz z dołu azynę acetonu i wodę, które zawraca się do syntezy.

Surowy acetamid wprowadza się w sposób ciągły do reaktora do katalitycznego odwodnienia w fazie gazowej, składającego się z U rury wykonanej ze stali kwasoodpornej, o średnicy 20 mm i długości 500 mm, umieszczonej w kąpieli ze stopionej soli. Rura wypełniona jest 85 cm³ kulek z aktywowanego tlenku glinowego o średnicy 0,5–1 mm („alumina A” firmy Pechiney) impregowanego do 25% wagowych kwasem ortofosforowym. Acetamid odparowuje się w strumieniu 2,5 l/godz azotu, w temperaturze 450°C. Odbiera się 13,5 g/godz acetonitrylu (0,33 mola), który można zawrócić do procesu. Odpowiada to 94–95% przereagowania acetamidu.

Bilans procesu wytwarzania można przedstawić w molach reagentów zużytych efektywnie na mol wytworzonego wodzianu hydrazyny. Zużycie to jest następujące: amoniak 2,4 mola (wydajność 83%), nadtlenek wodoru 1,37 mola (wydajność 73%), aceton 0,34 mola, acetonitryl 0,10 mola.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania hydrazyny z amoniaku i nadtlenu wodoru **znamienny tym**, że poddaje się reakcji amoniak z nadtlenu wodoru, w obecności ketonu o ogólnym wzorze R_1-CO-R_2 , w którym R_1 i R_2 oznaczają rodniki alkilowe liniowe lub rozgałęzione lub rodniki cykloalkilowe zawierające do 10 atomów węgla, lub rodniki fenyłowe, ewentualnie podstawione grupami trwałymi w środowisku reakcji, przy czym R_1 i R_2 mogą tworzyć rodnik alkilenowy liniowy lub rozgałęziony, zawierający 3–11 atomów węgla,

oraz nitylu o ogólnym wzorze R_3-CN , w którym R_3 oznacza rodnik acykliczny lub cykliczny zawierający poniżej 8 atomów węgla lub rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony grupami trwałymi w środowisku reakcji, takimi jak grupa metylowa, grupa metoksyłowa, atom chloru, bromu, fluoru, grupa nitrowa i w obecności katalizatora stanowiącego sól amonową lub sól metalu alkalicznego beztlenowych lub tlenowych kwasów mineralnych, alifatycznych lub aromatycznych kwasów karboksylowych lub kwasów alkilo- lub arylosulfonowych, zawierających poniżej 20 atomów węgla, użytą w ilości 0,01–2% wagowych w stosunku do mieszaniny reakcyjnej, następnie mieszaninę poreakcyjną poddaje się frakcjonowanej destylacji w warunkach uniemożliwiających hydrolizę, po czym hydrolizuje frakcję zawierającą azynę ketonu, otrzymaną hydrazynę i/lub jej sól oddziela od uwolnionego w czasie hydrolizy ketonu, który zawraca się do procesu wytwarzania azyny ketonu i wreszcie odwadnia się amid kwasowy do nitylu, przy czym otrzymany nityl zawraca się do procesu wytwarzania azyny ketonu.

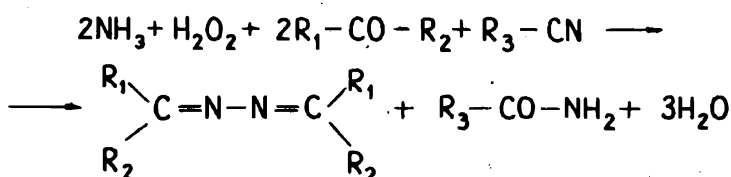
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się sól amonową kwasu odpowiadającego użytemu nitylowi.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że frakcjonowaną destylację prowadzi się w temperaturze niższej od 80°C.

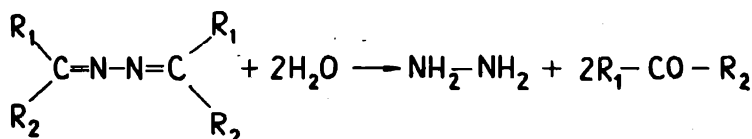
4. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że amoniak utlenia się nadtlenukiem wodoru wobec acetonu, acetonitrylu i octanu amonowego.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że azynę ketonu hydrolizuje się częściowo pod zwiększonym ciśnieniem, a nieprzereagowaną azynę ketonu oddziela się od hydrazyny drogą destylacji i następnie hydrolizuje wobec kwasu siarkowego.

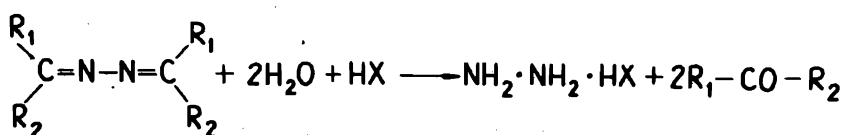
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że hydrolizę azyny wobec wody prowadzi się pod ciśnieniem 1–25 atm, w temperaturze 100–200°C



Schemat 1



Schemat 2



HX — silny kwas

Schemat 3

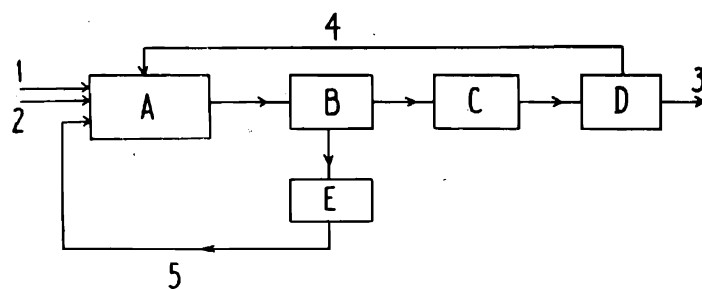


Fig. 1

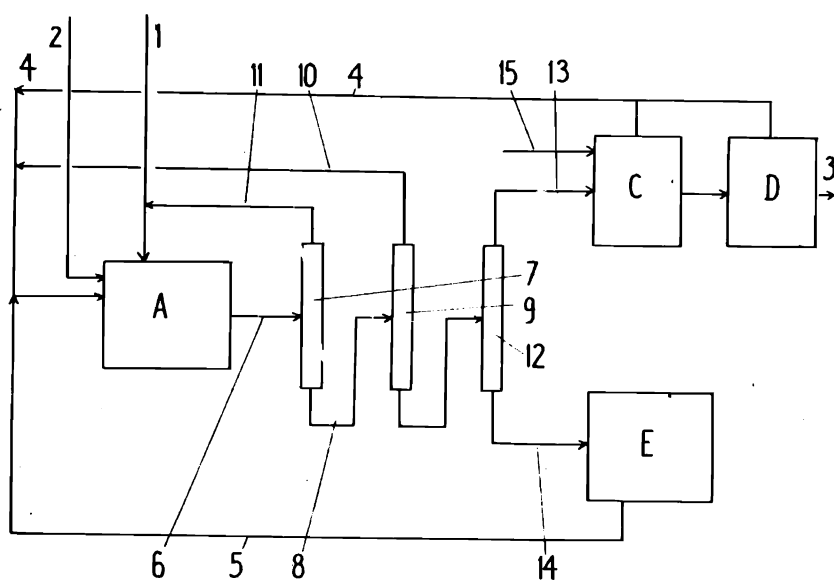
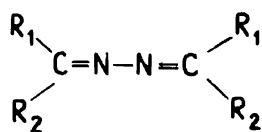
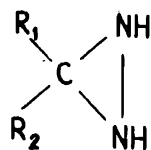


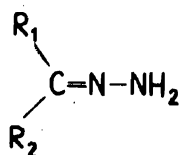
Fig. 2



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3