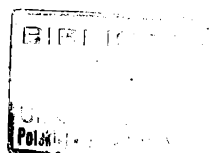


15 lipca 1924 r.

2

URZĄD PATENTOWY



Cofc 87/56

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

No 91

Kl. 12 q1.

Kazimierz Smoleński,
Warszawa (Polska).

**Sposób alkylowania amonjaku oraz amin, tak tłuszczowych jak aromatycznych,
zapomocą alkoholu lub jego pochodnych.**

Zgłoszono: 9 lipca 1919 r.

Udzielono: 9 maja 1924 r.

Z wielu znanych sposobów otrzymywania amin tłuszczowych zastosowanie techniczne znajduje głównie sposób, polegający na długotrwałem ogrzewaniu w autoklawie pod ciśnieniem mieszaniny chlorku (bromku, jodku) alkylowego z amonjakiem, zwykle rozpuszczonym w alkoholu. Sposób ten wymaga: 1) uprzedniego przygotowania z alkoholu (lub inną drogą) chlorku alkylowego; 2) manipulowania dla niższych alkoholi z substancjami gazowymi, jak chlorek metylu, lub płynami nisko wrzącymi, jak chlorek etylu (p. w. 12° C); 3) użycia autoklawów, pracujących pod wysokim ciśnieniem.

Według innego sposobu, podanego przez *Merz'a i Gąsiorowskiego*, można otrzymywać aminy tłuszczowe z alkoholu (np. butylowego) bez uprzedniego wytwarzania chlorku alkylowego, jeżeli al-

kohol ogrzewać przy wysokiej temperaturze przez czas dłuższy w autoklawie z chloro-cynko-amonjakiem. Sposób ten wymaga jednak również zastosowania autoklawu, a prócz tego zużywa znaczną ilość bezwodnego chlorku cynku i suchego amonjaku, potrzebnych do przygotowania chloro-cynko-amonjaku.

Proponowany był jeszcze sposób, polegający na ogrzewaniu do wysokich temperatur chlorku amonowego z alkoholem, np.



Sposób ten nie był stosowany do otrzymywania amin tłuszczowych, natomiast znalazł szerokie zastosowanie w celu alkylowania amin aromatycznych.

Według tego znanego oddawna sposobu alkylowania amin aromatycznych, np. otrzymywanie dwumetyloaniliny z ani-

liny, wykonywuje się technicznie w ten sposób, że sól aminy (np. chlorek lub siarczan aniliny) lub jej mieszaninę z wolną aminą, zmieszaną z odpowiednim alkoholem (np. ze spirytusem metylowym) poddaje się ogrzewaniu w autoklawie pod ciśnieniem przy wysokiej temperaturze (np. dla otrzymywania dwumetyloaminy przy $t = 220^{\circ} - 240^{\circ} \text{ C}$). Sposób ten wymaga drogich i niebezpiecznych w użyciu autoklawów, wytrzymujących wysokie ciśnienie.

Nowy sposób alkylowania amonjaku i amin tłuszczowych oraz amin aromatycznych polega na ogrzewaniu do wysokiej temperatury, ale bez potrzeby użycia zwiększonego ciśnienia, mieszaniny pary amonjaku, lub aminy, tłuszczowej czy aromatycznej, i alkoholu *w obecności katalizatorów*. Ze zbadanych katalizatorów najodpowiedniejszymi okazały się te, z którymi w podobnych warunkach t. j. przez ogrzewanie do wysokiej temperatury z pary alkoholowej otrzymuje się, według znanego sposobu *Sabatier*, węglowodory nienasycone, np. etylen ze spirytusu etylowego. Do takich katalizatorów należą: niewypalona glina kaolinowa, wodzian tlenku glinu, krzemionka wodna i inne. Jak wykazały doświadczenia, temperatury, do których należy ogrzewać mieszaninę pary alkoholowej i amonjaku lub aminy w obecności katalizatora, najlepiej stosować zbliżone, ale raczej niższe od tych, które dzięki pracom *Sabatier* zostały poznane, jako najodpowiedniejsze do otrzymywania węglowodorów nienasyconych z alkoholi, a więc w granicach $250^{\circ} - 350^{\circ} \text{ C}$, a niekiedy i wyżej, w zależności od użytego katalizatora i innych czynników reakcji. Przy alkylowaniu amin aromatycznych zaleca się stosowanie bardziej niskich temperatur, np. $200^{\circ} - 300^{\circ} \text{ C}$, ponieważ przy zastosowaniu zbyt wysokich temperatur zachodzą tu reakcje wtórne, stanowiące przedmiot oddzielnego patentu.

Jako produkty reakcji otrzymujemy w zmiennych ilościach, zależnych od stosunku ilości amonjaku lub aminy do alkoholu, a także od innych warunków reakcji (temperatury, czasu trwania reakcji, jakości użytego katalizatora): a) poszukiwane produkty alkylowania: jedno-, dwu-, i trój-alkyloaminy tłuszczowe lub jedno- i dwu- alkylowane aminy aromatyczne; b) wodę, c) niezmieniony alkohol i amonjak lub aminę, d) eter prosty użytego alkoholu, np. eter etylowy, e) węglowodór nienasycony, np. etylen i f) niewielkie ilości niektórych innych ubocznych produktów. Otrzymuje się zawsze mieszaninę wszystkich trzech amin, pierwszo-, drugo- i trzecio- rzędowych, w rozmaitem, zależnym od wyżej wskazanych warunków, ustosunkowaniu. Przez odpowiedni wybór czynników, wpływających na przebieg reakcji, można otrzymać w przeważnej ilości lub prawie wyłącznie tę lub inną pożądaną aminę.

Zamiast alkoholi, do otrzymywania amin według opisanego sposobu, mogą być użyte także niektóre pochodne alkoholi np. eteru zwykłe, R. OR lub haloalkidy alkylowe, np. chlorki alkylowe, R. Cl. Zamiast bezpośredniego użycia chlorków można do mieszaniny pary alkoholu i amonjaku lub aminy, ogrzewanej w obecności katalizatora, dodawać chlorowódor, zastępując w mieszaninie wolny amonjak lub wolną aminę, całkowicie lub częściowo, przez sól amonową lub aminową.

Produkty reakcji zostają skroplone, ewentualnie pochłonięte przez wodę lub kwas.

Przykład I.

Otrzymywanie etylamin ze spirytusu etylowego i amonjaku. 100 g spirytusu etylowego 92% ($= 2 \text{ g mol C}_2\text{H}_5\text{OH}$), nasyconego na zimno 17 g amonjaku suchego ($= 1 \text{ g mol NH}_3$), wypuszczamy równomiernie a powoli, kropla za kroplą,

z lejka rozdzielczego i wprowadzamy do rury porcelanowej, równomiernie napełnionej kawałkami wodzianu tlenku glinu; średnica rury = 25 mm, długość części napełnionej katalizatorem = 80 cm. Rurę tę w piecyku elektrycznym lub w łaźni powietrznej ogrzewamy równomiernie do temperatury 330°—340°. Szybkość przepuszczania mieszaniny spirytusu i amonjaku regulujemy w ten sposób, ażeby całą jej ilość przepuścić w przeciągu 4—5 godzin.

Produkty reakcji, przepuszczone przez chłodnicę, zbieramy w naczyniu ochładzanym lodem, a produkty nieskroplone pochłaniamy dalej przez wodę i przez słaby kwas (solny) i nieskondensowane gazy zbieramy w gazomierzu. W naczyniu za chłodnicą zbierają się: woda, niezmieniona część spirytusu, eter etylowy, rozpuszczony w nich amonjak i mieszanina etylamin; w naczyniach następnych z wodą i kwasem solnym: głównie amonjak, prócz tego resztki etylamin, eteru i spirytusu; w gazomierzu — etylen. Dla otrzymania etylamin w czystej postaci zobojętniamy kwasem solnym mieszaninę z pierwszego naczynia, odpędzamy eter i spirytus, odparowujemy do sucha mieszaninę soli aminowych i amonowych, wyciągamy suche sole ciepłym spirytusem (95%), który rozpuszcza sole aminowe, pozostawiając nierozpuszczonym chlorek amonu; z roztworu soli aminowych odpędzamy spirytus do sucha, rozpuszczamy sole w niewielkiej ilości wody, dodajemy sody kaustycznej w kawałkach i oddestylowujemy bezwodne wolne aminy; destylat odchodzi w granicach między 20° i 100°, głównie między 40° i 70°. Mieszaninę etylamin poddajemy dokładnej cząstkowej destylacji i otrzymujemy w ten sposób techniczne: monoetylaminę o p. w. 18°—25°, dwuetylaminę — o p. w. 50°—60° i trójetylaminę o p. w. 80°—92°. Przez po-

wtórną destylację—rektyfikację lub jeszcze lepiej drogą chemiczną według znanych metod możemy dojść do chemicznie czystych etylamin. Przy wykonaniu reakcji we wskazanych warunkach otrzymuje się głównie dwuetylaminę, 70—75% całej ilości amin.

Ilości różnych produktów reakcji wynoszą: mieszaniny etylamin — około 25% na wagę spirytusu początkowego (92%), spirytusu niezmienionego (92%), 40—45%, eteru etylowego 10 — 15%, etylenu — 4—6%. Wskazana wydajność amin odpowiada 32% ilości teoretycznie obliczonej, a po uwzględnieniu otrzymanej zpowrotem części spirytusu i eteru, który może być przerobiony razem ze spirytusem na aminy, wydajność wyniesie 75—80% ilości wynikającej z obliczenia teoretycznego. Pozostałe 20—25% otrzymuje się w postaci również użytecznego produktu — etylenu, który może znaleźć rozmaite zastosowania techniczne i chemiczne. Całą ilość amonjaku, która nie weszła w reakcję, otrzymujemy z powrotem w postaci amonjaku wodnego lub roztworu salmijaku.

Jeżeli, przy wskazanych w przykładzie I-szym warunkach, będziemy przepuszczali mieszaninę pary spirytusu i amonjaku przez rurę porcelanową bez katalizatora, to otrzymamy zaledwie nieznaczne ślady etylamin.

W podobny do opisanego w przykładzie I sposób przy użyciu spirytusu metylowego, butylowego lub amylowego otrzymujemy z dobrą wydajnością metylaminy, butylaminy lub amylaminy.

Przykład II.

Otrzymywanie dwumetyloaniliny z alkoholu metylowego i aniliny.

Mieszaninę 93 g aniliny (= 1 g mol $C_6H_5.NH_2$) i 128 g czystego spirytusu metylowego (= 4 g mol $CH_3.OH$) z lejka rozdzielczego wpuszczamy po kropli

do rury porcelanowej (długość rury = 100 cm, średnica = 25 mm), napełnionej wodzianem tlenku glinu w kawałkach lub kulkach sztucznie formowanych. Rurę tę w piecyku elektrycznym lub w łaźni powietrznej ogrzewamy równomiernie do temperatury $270^{\circ} - 280^{\circ} C$. Szybkość przepuszczania mieszaniny regulujemy w ten sposób, ażeby całą ilość przepuścić w przeciągu 8—10 godzin. Produkty reakcji zbieramy w odbieralniku ochładzanym wodą, nieskroplone pary i gazy pochłaniamy w naczyniu, napełnionem wodą, a gazy nieskondensowane zbieramy w gazomierzu. W pierwszym odbieralniku zbierają się produkty płynne w postaci dwóch warstw: dolnej — wodnej, z pewną zawartością spirytusu metylowego, eteru metylowego i z nieznaczną ilością rozpuszczonej aniliny i metyloaniliny; górnej — oleistej, składającej się przeważnie z mono — i dwu-metyloaniliny, z nieznaczną domieszką niezmienionej aniliny, i rozpuszczonej w nich wody oraz spirytusu i eteru metylowego.

Cały produkt bez rozdzielania warstw poddajemy destylacji zapomocą pary wodnej, ażeby odpędzić eter i spirytus metylowy. Następnie oddzieloną warstwę oleistą poddajemy destylacji, całą prawie ilość produktu przechodzi przy temperaturze $190^{\circ} - 194^{\circ}$; destylat ten zawiera tylko nieznaczne ilości niezmienionej aniliny i składa się prawie wyłącznie z mono — i dwu-metyloaniliny, przy prowadzeniu reakcji we wskazanych warunkach głównie z dwumetyloaniliny. W naczyniu następnem z wodą zostają pochłonięte niewielkie ilości eteru i spirytusu me-

tylowego, w gazomierzu nieznaczne ilości eteru metylowego. Wydajność mono- i dwu-metyloanilin (przeważnie tej ostatniej) wynosi około 90—95% ilości teoretycznie obliczonej (na anilinę). Nadmiar użytego spirytusu odzyskujemy prawie całkowicie zpowrotem, częściowo w postaci eteru.

Przy przepuszczaniu w tych samych warunkach mieszaniny pary aniliny i spirytusu metylowego przez rurę porcelanową bez katalizatora nie otrzymujemy prawie zupełnie mono — i dwu-metyloaniliny lecz tylko niezmienioną anilinę i spirytus.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób alkylowania amonjaku oraz amin tłuszczowych i aromatycznych, zapomocą alkoholu, tem znamienny, że mieszaninę pary alkoholowej i amonjaku lub aminy, tłuszczowej czy aromatycznej, poddaje się ogrzewaniu do temperatury $250^{\circ} - 350^{\circ} C$ w obecności takich katalizatorów, jak wodzian tlenku glinu, glina kaolinowa i inne, które według znanego sposobu Sabatier służą do otrzymywania etylenu ze spirytusu etylowego.

2. Forma wykonania sposobu, wskazanego w zastrz. 1, znamienna dodatkiem chlorowodoru do mieszaniny pary alkoholowej i amonjaku lub aminy.

3. Odmiana sposobu, wskazanego w zastrz. 1, znamienna użyciem zamiast alkoholu, niektórych jego pochodnych ogólnej formuły $R.OX$ lub $R.X^1$, np. eteru zwykłego lub haloidków alkylowych.