

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 F
C 01 B

1/00
4/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

620 221

(21) Gesuchsnummer: 5930/75

(22) Anmeldungsdatum: 07.05.1975

(30) Priorität(en): 07.05.1974 CA 199202

(24) Patent erteilt: 14.11.1980

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 14.11.1980

(73) Inhaber:
Atomic Energy of Canada Limited,
Ottawa/Ontario (CA)

(72) Erfinder:
John Fraser Prescott, Park/Alberta (CA)
Emerson Cecil Sanford, Edmonton/Alberta (CA)

(74) Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

(54) Verfahren zur Regenerierung eines ein Alkalimetallalkylamid enthaltenden Systems.

(57) Alkalimetallalkylamide, z. B. Kaliummethyramid oder Mischungen aus Lithium- und Kaliummethyramid, die Verunreinigungen enthalten, werden gereinigt, indem man zuerst die sich in Lösung eines Alkylamins befindlichen verunreinigten Alkalimetallalkylamide mit Ammoniak zu den entsprechenden Alkalimetallamiden umsetzt, wobei diese ausfallen, während die Verunreinigungen in der Lösung verbleiben. Man destilliert diese Lösung und das Destillat, welches Alkylamin und etwas Ammoniak enthält, wird mit den ausgefällten Alkalimetallamiden in Berührung gebracht, wobei sich die Alkalimetallamide mit dem Alkylamin zu reinen Alkalimetallalkylamiden umsetzen.

Die erhaltene Lösung von reinen Alkalimetallalkylamiden in Methyamin kann als Katalysator zur Anreicherung von Deuterium verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Regenerierung eines ein Alkalimetallalkylamid enthaltenden Systems, dadurch gekennzeichnet, dass man Ammoniak zu einer ein Alkalimetallalkylamid sowie Verunreinigungen enthaltenden Lösung gibt, wobei sich diese mit Ammoniak nicht umsetzen, hingegen eine Umsetzung zwischen Ammoniak und dem Alkalimetallalkylamid zu einem Alkalimetallamid stattfindet, dass man das so erhaltene Umsetzungsprodukt von der Lösung abtrennt und es mit einem primären Alkylamin unter solchen Bedingungen umsetzt, bei denen Ammoniak entfernt wird und sich eine Lösung des reinen Alkalimetallalkylamids in dem verwendeten primären Alkylamin bildet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Edukte ein Alkylamid einer Mischung von Alkalimetallen und die Produkte ein Alkylamid der besagten Mischung von Alkalimetallen in reiner Form sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man folgende Schritte durchführt:

a) Zugabe von Ammoniak zu einer Lösung von Kaliummethyllamid in Methylamin und Umsetzung von Ammoniak und dem Kaliummethyllamid, wobei die Lösung Verunreinigungen enthält, die nicht mit Ammoniak reagieren;

b) Abtrennung des so erhaltenen Kaliumamids aus der Mutterlauge, welche die Verunreinigungen enthält;

c) Destillation der Mutterlauge und

d) Umsetzung des Destillates, welches Methylamin und Ammoniak enthält, mit dem abgetrennten Kaliumamid, wobei sich das Methylamin mit dem Kaliumamid unter solchen Bedingungen umsetzt, dass sich Ammoniak entfernt, und man eine Lösung von Kaliummethyllamid in Methylamin erhält, die im wesentlichen frei von den genannten Verunreinigungen ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man folgende Schritte durchführt:

a) Zugabe von Ammoniak zu einer Lösung von gemischten Alkalimetallmethyllamiden in Methylamin und Umsetzung von Ammoniak und den gemischten Alkalimetallmethyllamiden, wobei die Lösung Verunreinigungen enthält, die nicht mit Ammoniak reagieren;

b) Abtrennung der so erhaltenen Mischung von Alkalimetallamiden von der Mutterlauge, welche die Verunreinigungen enthält;

c) Destillation der Mutterlauge und

d) Umsetzung des Destillates, welches Methylamin und Ammoniak enthält, mit der abgetrennten Mischung der Alkalimetallamide, wobei sich das Methylamin mit der Mischung der Alkalimetallamide unter solchen Bedingungen umsetzt, dass sich Ammoniak entfernt, und man eine Lösung der gemischten Alkalimetallmethyllamide in Methylamin erhält, die im wesentlichen frei von den genannten Verunreinigungen ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Edukt eine Mischung von Lithium- und Kaliummethyllamiden und das Endprodukt eine Mischung von Lithium- und Kaliummethyllamiden in reiner Form ist.

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man folgende Schritte durchführt:

a) Umsetzung einer Lösung von Kaliummethyllamid und dessen Zersetzungsprodukten in Methylamin in einem Reaktionsgefäß mit einer mit Ammoniak angereicherten Lösung von Ammoniak in Methylamin, bis sich eine Aufschlammung von Kaliumamid in einer Lösung der genannten Zersetzungsprodukte und überschüssigen Ammoniak in Methylamin bildet;

b) Abtrennung des Kaliumamids von der Lösung durch Filtration;

c) fraktionierte Destillation des Filtrates;

d) Umsetzung des Destillates, welches eine verdünnte Lösung von Ammoniak in Methylamin ist, mit dem genannten

erhaltenen Kaliumamid, wobei eine Aufschlammung erhalten wird;

e) Rektifikation dieser Aufschlammung in einer Fraktionierkolonne, wobei eine Lösung von im wesentlichen reinem Kaliummethyllamid in Methylamin und ein oberes Destillat aus Ammoniak mit etwas Methylamin erhalten wird;

f) Abziehen einer mit Ammoniak angereicherten Lösung von Ammoniak in Methylamin vom Kopf der Fraktionierkolonne und Rückführung der Lösung ins Reaktionsgefäß; und

g) Isolierung der Lösung von im wesentlichen reinem Kaliummethyllamid in Methylamin.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man folgende Schritte durchführt:

a) Umsetzung einer Lösung von gemischten Alkalimetallmethyllamiden und deren Zersetzungsprodukten in Methylamin in einem Reaktionsgefäß mit einer mit Ammoniak angereicherten Lösung von Ammoniak in Methylamin, bis sich eine Aufschlammung einer Mischung von festen Alkalimetallamiden in einer Lösung der genannten Zersetzungsprodukte und überschüssigem Ammoniak in Methylamin bildet;

b) Abtrennung der Mischung der Alkalimetallamide von der Lösung durch Filtration;

c) fraktionierte Destillation des Filtrates;

d) Umsetzung des Destillates, welches eine verdünnte Lösung von Ammoniak in Methylamin mit der genannten erhaltenen Mischung der Alkalimetallamide, wobei eine Aufschlammung erhalten wird;

e) Rektifikation dieser Aufschlammung in einer Fraktionierkolonne, wobei eine Lösung von im wesentlichen reinen gemischten Alkalimetallmethyllamiden in Methylamid und ein oberes Destillat von Ammoniak mit etwa Methylamin erhalten wird;

f) Abziehen mit Ammoniak angereicherten Lösung von Ammoniak in Methylamin vom Kopf der Fraktionierkolonne und Rückführen der Lösung ins Reaktionsgefäß; und

g) Isolierung der Lösung von im wesentlichen reinen gemischten Alkalimetallmethyllamiden in Methylamin.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Ammoniak zu den gemischten Lithium- und Kaliummethyllamiden 2:1 bis 5:1 beträgt.

9. Verwendung des nach dem Verfahren gemäss Anspruch 6 erhaltenen reinen Kaliummethyllamids in Methylamin als Katalysator in einem Deuteriumanreicherungsverfahren in Wasserstoff.

10. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Anspruch 7 erhaltenen gemischten Alkalimetallmethyllamide in Methylamin als Katalysator in einem Deuteriumanreicherungsverfahren in Wasserstoff.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Regenerierung eines ein Alkalimetallalkylamid enthaltenden Systems. Verunreinigungen enthaltende Alkalimetallalkylamidsysteme entstehen bei Deuterium-Anreicherungsverfahren, wo diese als Katalysator verwendet werden. Die regenerierten Alkalimetallalkylamide können wieder als Katalysatoren eingesetzt werden.

Alkalimetallalkylamide, gelöst in einem primären Alkylamin, insbesondere Kaliummethyllamid in Methylamin, wurden bisher als Katalysatoren in einem Deuteriumanreicherungsverfahren in Wasserstoff verwendet.

Es wurde jedoch entdeckt, dass sich der Kaliummethyllamid-Katalysator während des Deuteriumanreicherungsverfahrens langsam in eine ganze Anzahl Produkte zersetzt, insbesondere in N,N-Dimethylformamidin in Form seines Kaliumsalzes. Die Zersetzungsprodukte müssen während des Austauschprozesses

von der katalytischen Lösung entfernt werden, um einen gewissen Grad der Katalyse aufrechtzuerhalten. Für ein ökonomisches Verfahren ist es wichtig, den unzersetzten Teil eines Katalysators in geeigneter Form wieder zu erhalten, und zwar als Lösung von gereinigtem Kaliummethyllamid in Methylamin.

Es ist ebenfalls bekannt, dass der Zusatz von weiteren Alkalimetallmethyllamiden zur Kaliummethyllamid-Methylamin Katalysatorlösung beim Deuteriumanreicherungsverfahren im Wasserstoffstrom viele Vorteile aufweist. Insbesondere führt der Zusatz von Lithiummethyllamid zu Lösungen von Kaliummethyllamid in Methylamin zu vorteilhafteren Verfahrensbedingungen und einer Reduktion der Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung der Katalysatorlösung. Die thermische Zersetzung der gemischten Katalysatorlösung ergibt eine Anzahl Verunreinigungen, insbesondere Alkalimetallsalze von N,N'-Dimethylformamidin. Wie beim Kaliummethyllamid müssen die Zersetzungsprodukte von der Katalysatorlösung entfernt werden, um das Anreicherungsverfahren auf einem geeigneten Katalyse-Niveau zu halten. Für ein ökonomisches Verfahren ist es wichtig, den unzersetzten Teil des Alkalimetallmethyllamides in einer geeigneten Form für die Reinigung zu gewinnen.

Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Entfernen von Verunreinigungen von Alkalimetallalkylamiden bereitzustellen.

Ein weiteres Ziel ist die Reinigung von Alkalimetallalkylamiden, gleich, ob sie einzeln oder in Mischungen angewendet werden, um den aktiven Katalysator für das oben erwähnte Deuteriumanreicherungsverfahren zu regenerieren.

Es wurde gefunden, dass sich Alkalimetallalkylamide mit Ammoniak zu Alkalimetallamiden umsetzen, während die Alkalimetallsalze der thermischen Zersetzungsprodukte von Alkalimetallalkylamiden nicht mit Ammoniak reagieren. Die Löslichkeit von Alkalimetallamiden in primären Alkylaminen, insbesondere in Methylamin, unterscheidet sich beträchtlich von der Löslichkeit von Alkalimetallsalzen der Zersetzungsprodukte, was für eine Trennung der unzersetzten Alkalimetallalkylamide von den Zersetzungsprodukten ausreichend ist. Da die Alkalimetallalkylamide leicht aus den entsprechenden Alkalimetallamiden zurückgewonnen werden können, wurde gefunden, dass Alkalimetallalkylamide in gereinigtem Zustand erhalten kann und dass sich diese für die Verwendung als Katalysator in einem Deuteriumanreicherungsverfahren eignen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich also auf ein Verfahren zur Regenerierung eines ein Alkalimetallalkylamid enthaltenden Systems, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Ammoniak zu einer ein Alkalimetallalkylamid sowie Verunreinigungen enthaltenden Lösung gibt, wobei sich diese mit Ammoniak nicht umsetzen, hingegen eine Umsetzung zwischen Ammoniak und dem Alkalimetallalkylamid zu einem Alkalimetallamid stattfindet, dass man das so erhaltene Umsetzungsprodukt von der Lösung abtrennt und es mit einem primären Alkylamin unter solchen Bedingungen umsetzt, bei denen Ammoniak entfernt wird und sich eine Lösung des reinen Alkalimetallalkylamids in dem verwendeten primären Alkylamin bildet.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens geht man folgendermassen vor:

a) Zugabe von Ammoniak zu einer Lösung von Kaliummethyllamid in Methylamin und Umsetzung von Ammoniak mit dem Kaliummethyllamid, wobei die Verunreinigungen nicht mit dem Ammoniak reagieren;

b) Abtrennung des so erhaltenen Kaliumamids von der Mutterlauge, welche die Verunreinigungen enthält;

c) Destillation der Mutterlauge und

d) Umsetzen des Destillates, welches Methylamin und Ammoniak enthält, mit dem abgetrennten Kaliumamid, wobei Methylamin mit Kaliumamid unter solchen Bedingungen umgesetzt wird, dass sich Ammoniak entfernt, was eine

Lösung von Kaliummethyllamid in Methylamin ergibt, die im wesentlichen frei von den erwähnten Verunreinigungen ist. Wie angegeben, umfasst das Verfahren eine Rektifikation der letzteren Lösung, um auch den Ammoniak zu entfernen, d. h. durch Destillation mit einer kleinen Kolonne wird Ammoniak oben abgezogen und zum Amin in a) zurückgeführt.

Erfindungsgemäss können ebenfalls gemischte Alkalimetallmethyllamide, z. B. eine Mischung von Lithium- und Kaliummethyllamid, in eine gereinigte Form folgendermassen überführt werden.

a) Zugabe von Ammoniak zu einer Lösung von gemischten Alkalimetallmethyllamiden in Methylamin, wobei sich Ammoniak mit den Alkalimetallmethyllamiden umsetzt und die Verunreinigungen, wie z. B. N,N'-Dimethylformamidin, nicht mit dem Ammoniak reagieren;

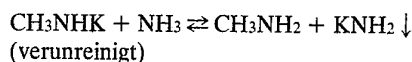
b) Abtrennung der so erhaltenen Mischung von Alkalimetallamiden von der Mutterlauge, welche die Verunreinigungen enthält;

c) Destillation der Mutterlauge und

d) Umsetzen des Destillates, welches das Methylamin und Ammoniak enthält, mit der abgetrennten Mischung der Alkalimetallamide unter solchen Bedingungen, bei denen Ammoniak entfernt wird, wobei eine Lösung der gemischten Alkalimetallmethyllamide in Methylamin entsteht, die in der Hauptsache frei von den erwähnten Verunreinigungen ist. Die letztere Lösung wird rektifiziert, um den Ammoniak auf die oben angegebene Weise zu entfernen.

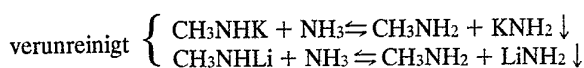
Vorzugsweise geht man folgendermassen vor:

Beim Entfernen eines Teiles der Kaliummethyllamid-Lösung in Methylamin, die als Katalysator-Lösung im oben erwähnten Deuteriumanreicherungsverfahren verwendet wird, und durch Zugabe von Ammoniak wird das vorhandene Kaliummethyllamid als Kaliumamid gemäss folgendem Reaktionsschema ausgefällt:



Der Niederschlag von Kaliumamid wird gewöhnlich durch Filtration oder Zentrifugation von der Mutterlauge abgetrennt, welche das Kaliumsalz von N,N'-Dimethylformamidin enthält, das nicht mit Ammoniak reagiert. Die Mutterlösungen können eingedampft werden, wobei ein Rückstand von Zersetzungsprodukten zurückbleibt, und das Methylamin-Destillat, etwas Ammoniak enthaltend, wird zum festen Kaliumamid zurückgeführt. Unter Bedingungen, die eine Entfernung des Ammoniaks aus der Reaktionszone begünstigen, z. B. Rektifikation unter Verwendung einer geeigneten Fraktionier-Destillationskolonne mit Ammoniak-Abzug, reagiert das Kaliumamid mit Methylamin, wobei sich eine Lösung von Kaliummethyllamid in Methylamin bildet. Diese Lösung kann teilweise, falls gewünscht, verwendet werden, um den durch Zersetzung verlorenen Katalysator für das Deuteriumanreicherungsverfahren zu ergänzen.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann auf irgendein Alkalimetallalkylamid oder Mischungen davon angewandt werden. Wenn z. B. Ammoniak zur Lösung einer Mischung von Lithium- und Kaliummethyllamiden in Methylamin gegeben wird, werden Lithium- und Kaliumamid gemäss folgendem Schema ausgefällt:



Die abgeschiedenen Amide werden in der Regel durch Filtration oder Zentrifugation von den Mutterlaugen getrennt, welche das Kaliumsalz der Zersetzungsprodukte enthalten, die nicht mit Ammoniak reagieren. Die Mutterlösungen werden z. B. eingedampft, wobei ein Rückstand von Zersetzungsprodukten zurückbleibt, und das Methylamin-Destillat, das Ammoniak enthält, kann zur Mischung der festen Lithium- und Kaliumamide zurückgeführt werden.

Unter Bedingungen, die eine Entfernung des Ammoniaks aus der Reaktionszone begünstigen, z. B. Rektifikation unter Verwendung einer geeigneten Fraktionier-Destillationskolonne, reagieren die Alkalimetallamide mit Methylamin, wobei sich eine Lösung der Alkalimetallmethylamide in Methylamin ergibt, welche gewünschtenfalls dazu verwendet wird, den durch Zersetzung verlorenen Teil des Katalysators wieder zu ergänzen. Auf diese Art wird der unzersetzte Teil der Katalysator-Lösung von den Zersetzungsprodukten abgetrennt und kann in einer geeigneten Form zur Wiederverwendung im Deuterium-Austauschverfahren regeneriert werden, nach Zugabe von frischen Alkalimetallmethylamiden in den benötigten Mengen, um die ursprüngliche Zusammensetzung wiederherzustellen.

Es sind verschiedene Alkalimetalle wirksam, einschliesslich Mischungen davon. Von besonderem Interesse sind solche, deren Alkylamide für den H-D-Austausch in Amin-Systemen katalytisch wirksam sind. Geeignete Mischungen werden im US-Patent Nr. 3 995 017 beschrieben. Insbesondere können niedere Alkylreste in den Alkalimetallalkylamiden verwendet werden, z. B. Methyl, Äthyl oder Propyl.

Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die beigelegte Zeichnung beschrieben. Diese stellt ein schematisches Flussdiagramm für ein Verfahren zur Reinigung eines Alkalimetallalkylamids, z. B. Kaliummethylamid, dar.

Darin bedeutet (A) einen Strom der katalytischen Lösung von einem Deuteriumanreicherungsverfahren, die Kaliummethylamid und seine Zersetzungsprodukte, insbesondere das Kaliumsalz von N,N'-Dimethylformamidin, gelöst in Methylamin, enthält. Diese Lösung wird durch die Leitung 10 ins Reaktionsgefäß 12 geleitet, wo sie mit einer starken ammoniakhaltigen Lösung von Ammoniak in Methylamin (H) gemischt wird, die über Leitung 14 ins Reaktionsgefäß gelangt. Die erhaltene Aufschlämmung (B) von festem Kaliumamid in einer Lösung von Zersetzungsprodukten und überschüssigem Ammoniak in Methylamin wird dann über die Leitung 16 zum Druckfilter 18 geführt, wo sie filtriert wird. Das Filtrat (D) wird über die Leitung 20 in eine Fraktionier-Destillationskolonne 22 eingebracht, wo es destilliert wird, und eine konzentrierte Lösung der Zersetzungsprodukte (E) wird vom Erwärmungsapparat 24 über Leitung 26 abgezogen. Filtriertes Kaliumamid geht vom Druckfilter 18 durch die Leitung 3 weg. Das Destillat (F), bestehend aus einer verdünnten Lösung von Ammoniak in Methylamin, geht über Leitung 28 vom Kopf der Fraktionierkolonne 22 weg und wird verwendet, um das feste Kaliumamid (C), das vom Druckfilter 18 erhalten wurde, zu waschen. Die dabei gebildete Aufschlämmung von Kaliumamid in der genannten verdünnten Lösung von Ammoniak in Methylamin, die sich dabei gebildet hat, wird über die Leitung 32 in den Fraktionierapparat 29 geführt. Ein mit Ammoniak angereichertes Destillat (H) wird vom Kopf der Fraktionierkolonne 30 abgezogen und über Leitung 14 ins Reaktionsgefäß 12 zurückgeführt. Eine Lösung von im wesentlichen reinem Kaliummethylamid in Methylamin (G) wird vom Erwärmungsapparat 36 über Leitung 38 abgezogen

und zum Deuteriumanreicherungsverfahren zurückgeführt (nicht eingezeichnet).

Das Verfahren ist in bezug auf Ammoniak selbstversorgend und kann kontinuierlich, halbkontinuierlich oder als einmalige Charge durchgeführt werden.

Die Ammoniakmenge zum Ausfällen des Kaliumamids aus der teilweise zersetzten Lösung ist nicht kritisch. Jeder beliebige Ueberschuss an Ammoniak, mehr als die äquimolare Menge, bezogen auf das anwesende Kaliumamid, der zur Erhöhung der Wirksamkeit der Amidfällung dient, kann in der Regenerationsstufe des Verfahrens wiedergewonnen werden, zusammen mit dem Ammoniak, der zu Kaliumamid umgesetzt wird. Es ist nicht notwendig, zur Fällung des Kaliumamids reinen Ammoniak zuzugeben; es können auch Mischungen von Ammoniak und Methylamin verwendet werden. Dies ist sogar von Vorteil, da beträchtliche wirtschaftliche Einsparungen im Regenerationsschritt durch Verwendung einer solchen Mischung vom Kopf der Fraktionier-Destillationskolonne auftreten, was die Verwendung einer einfacheren Fraktionierkolonne und Energieeinsparungen ermöglicht.

Es können zwischen 1 und 10 Mole Ammoniak pro Mol zu gewinnendes Kaliummethylamid verwendet werden, bevorzugt ist aber ein Molverhältnis von 2 bis 5:1. Das Molverhältnis kann so gewählt werden, dass sich ein wirtschaftliches Gleichgewicht zwischen dem Verlust an wertvollem Kaliummethylamid in der Mutterlauge bei niederem Ammoniakgehalt und ansteigenden Kosten für die Trennung von Ammoniak von Methylamin bei hohem Ammoniakgehalt in der Regenerationsstufe einstellt.

Das Verfahren kann bei Umgebungstemperaturen und mässigen Drucken durchgeführt werden, die das Methylamin in der flüssigen Phase halten. Kleinere Vorteile im Verfahren können durch geänderte Temperaturen und Drucke erreicht werden, was dem Fachmann leicht verständlich ist.

In einer ähnlichen Art können Mischungen von Alkalimetallmethylamiden behandelt werden. Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens (siehe Zeichnung) enthält der Strom der katalytischen Lösung (A) aus dem Deuteriumanreicherungsverfahren eine Mischung von Alkalimetallmethylamiden und deren Zersetzungsprodukte, vorallem die Alkalimetallsalze von N,N'-Dimethylformamidin, gelöst in Methylamin. Diese Lösung wird durch die Leitung 10 ins Reaktionsgefäß 12 geführt, wo sie mit einer an Ammoniak reichen Lösung in Methylamin (H) gemischt wird, die über die Leitung 14 ins Reaktionsgefäß gelangt, wobei sich der Ammoniak mit der Mischung der Alkalimetallmethylamide umsetzen kann. Die erhaltene Aufschlämmung (B) einer Mischung von festen Alkalimetallamiden in einer Lösung von Zersetzungsprodukten und überschüssigem Ammoniak in Methylamin wird dann über die Leitung 16 zum Druckfilter 18 geführt, wo man die Mischung der Alkalimetallamide von der Lösung abtrennt. Das Filtrat (D) wird über die Leitung 20 in die Fraktionier-Destillationskolonne 22 gebracht, wo es destilliert wird, und eine konzentrierte Lösung der Zersetzungsprodukte (E) wird über die Leitung 26 vom Aufwärmer 24 abgezogen. Das Destillat (F), bestehend aus einer verdünnten Lösung von Ammoniak in Methylamin, geht über die Leitung 28 vom Kopf der Fraktionskolonne 22 weg und wird zum Waschen der Mischung der festen Alkalimetallamide (C), erhalten im Druckfilter 18, verwendet. Die dabei gebildete Aufschlämmung wird über die Leitung 34 in den Fraktionierapparat 29 geführt. Ein mit Ammoniak angereichertes Destillat (H) wird vom Kopf der Fraktionierkolonne 30 abgezogen und über die Leitung 14 ins Reaktionsgefäß 12 zurückgeführt. Eine Lösung von im wesentlichen reinen gemischten Alkalimetallmethylamiden in Methylamin (G) wird vom Aufwärmer 36 über die Leitung 38 abgezogen und zum Deuteriumanreicherungsverfahren zurückgeführt (nicht eingezeichnet).

Die Verfahrensbedingungen, wie die bezüglich des Gemisches der zu reinigenden Alkalimetallmethyamide zu verwendende Ammoniakmenge, die Temperaturen und Drucke, sind denjenigen ähnlich, die weiter oben beim Verfahren zum Reinigen von Kaliummethyamid beschrieben wurden.

Die folgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung und sollen keinesfalls den Umfang der Erfindung einschränken.

Beispiel

Durch Zugabe von Ammoniak (108,8 mMol) zu einer Lösung von Kaliummethyamid in Methylamin, enthaltend 47,6 mMol Kaliummethyamid, erhält man einen Niederschlag von 86% des Kaliummethyamids als Kaliumamid.

Durch Zugabe von Ammoniak (6,24 mMol/g Lösung) zu einer Lösung des Kaliumsalzes von N,N'-Dimethylformamidin (0,47 mMol/g Lösung) in Methylamin erhält man keinen Niederschlag.

Die Zugabe von Ammoniak (92 mMol) zu einer teilweise thermolysierten Lösung von Kaliummethyamid in Methylamin, enthaltend 27,0 mMol Kaliummethyamid und 16,7 mMol Kaliumsalz von N,N'-Dimethylformamidin, ergibt einen Niederschlag von 74% des Kaliummethyamids als Kaliumamid. Die Lösungskonzentration des Kaliumsalzes von N,N'-Dimethylformamidin blieb dabei unverändert.

Beispiel 2

Durch Zugabe von Ammoniak (1,54 mMol/g Lösung) zu

einer Lösung von Lithiummethyamid (0,84 mMol/g Lösung) und Kaliummethyamid (0,50 mMol/g Lösung) bei 25°C erhält man einen Niederschlag von mehr als 98% der Alkalimetallmethyamide in Form ihrer Amide.

5 Eine Lösung von Lithium- und Kaliummethyamid, anfänglich 0,52 mMol/g Lösung Lithiummethyamid und 0,43 mMol/g Lösung Kaliummethyamid enthaltend wurde thermisch zu einer Mischung zersetzt, die 0,31 mMol/g Lösung der Salze des Hauptzersetzungsproduktes N,N'-Dimethylformamidin
10 enthielt. Es wurde Ammoniak (2,98 mMol/g Mischung) zugegeben und die Mischung während 16 Stunden geschüttelt und dann filtriert. Das Filtrat enthielt nur 0,1 Moläq./g Lösung des Methyamidions, aber immer noch im wesentlichen alles N,N'-Dimethylformamidin (0,29 mMol/g Lösung). Eine Analyse auf
15 Alkalimetallionen zeigte Spuren von Lithiumionen (0,01 Moläq./g Lösung) und Kaliumionen (0,31 Moläq./g Lösung).

Die Analyse des Rückstandes ergab, dass er Lithiumamid (Äquivalent zu 0,49 Moläq./g anfängliche Lösung) und Kaliumamid (Äquivalent zu 0,17 Moläq./g anfängliche Lösung)
20 enthielt. Der Rückstand enthielt somit im wesentlichen alle Alkalimetalle, die den unzersetzten Methyamidinen entsprechen.

Dann könnte man das Filtrat destillieren und das Destillat unter solchen Bedingungen, unter welchen Ammoniak entfernt
25 wird, mit dem Niederschlag umsetzen, der Lithiumamid und Kaliumamid enthält, wobei eine Lösung von gereinigten Lithium- und Kaliummethyamidinen entsteht.