

Warszawa, 7 grudnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 07 c 85/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23971.

Kl. 12 q, 1/01.

Usines de Melle (Société Anonyme)
(Melle, Deux-Sèvres, Francja).

Sposób wytwarzania amin pierwszorzędowych.

Zgłoszono 12 lutego 1936 r.

Udzielono 5 października 1936 r.

Pierwszeństwo: 19 lutego 1935 r. (Francja).

W wielu patentach i publikacjach omawiano już możliwość wytwarzania pierwszorzędowych amin alifatycznych lub aromatycznych działaniem alkoholi na amonjak w obecności katalizatorów uwodorniania, a zwłaszcza niklu, w fazie ciekłej lub gazowej pod ciśnieniem lub bez zastosowania ciśnienia.

Jednakże należy zaznaczyć, że rozmaite patenty, dotyczące tej dziedziny, zawierają wyraźne sprzeczności, zwłaszcza jeżeli chodzi o uskutecznianie pracy w tej fazie gazowej.

Tak więc w patencie francuskim Nr

669 824 opisane jest wytwarzanie butyloaminy działaniem gazowego amonjaku na alkohol butylowy w temperaturze 300°C w obecności niklu, jako katalizatora. Według patentu francuskiego Nr 687 398 otrzymuje się mieszaninę trzech butyloamin, pracując z analogicznym katalizatorem w temperaturze 250°C.

Natomiast, jak wynika z prac Komatsu (Mem. Coll. Kioto 8 A-241), pracując w tych warunkach, możnaby otrzymać jedynie nitril z wydzieleniem wodoru, w temperaturze zaś 300°C współczynnik przemiany posiadałby wartość, odpowiadającą

70 — 80% przy uskutecznianiu reakcji w jednym zabiegu. Począwszy od temperatury 180°C wywiązywanie się wodoru jest obfite. Wyniki te są zresztą potwierdzone w pracach Mailhe'a i Godon'a (Bull. 21, 1917, str. 278), według których aminy ulegają całkowitemu odwodornieniu po przejściu w temperaturze 320°C ponad zredukowanym niklem, wytwarzając jednocześnie odpowiednie nitryle.

Wzmiankowany patent francuski Nr 687 398 wspomina również o możliwości uskuteczenia przemiany aż do osiągnięcia po jednokrotnej reakcji 80% butylo- aminy z użytego butanolu przy zastosowaniu miedzi, jako katalizatora, w temperaturze 210°C. Natomiast w pracy Guyot'a (Bull. Sté Chimique 1930, str. 209) znajduje się zdanie następujące:

„W fazie gazowej... wytwarzanie amin

jest dosyć słabe i o wiele lepiej jest pracować w fazie ciekłej, o ile nie jest się zmuszonym stosować bardzo wysokie ciśnienia”.

Wreszcie w niektórych patentach autorzy nie odróżniają wydajności właściwej od współczynników przemiany, osiągniętych przy każdorazowym przeprowadzaniu reakcji ponad katalizatorem.

Ponadto jeżeli przestudjuje się działanie w fazie gazowej amonjaku gazowego na alkohole w obecności katalizatorów uwodorniania, to łatwo się stwierdzi dokładność prac Komatsu, zgodnie z którymi w pewnych warunkach temperatury obserwuje się intensywne pochłanianie amonjaku gazowego bez znaczniejszego wytwarzania amin, natomiast z obfitem wytwarzaniem nitrylu i odpowiednio wywiązywaniem wodoru w myśl reakcji:



Poza tem jest rzeczą słuszną, że, przeprowadzając proces ten w temperaturach niższych od temperatur, wskazanych przez Komatsu, otrzymuje się istotnie aminy, lecz współczynniki przemiany, osiągane podczas każdorazowego przebiegu reakcji, są bardzo małe ponad katalizatorem; natomiast istotna wydajność, t. j. ilość wytworzonych amin w stosunku do ilości alkoholu i amonjaku, które znikły podczas reakcji, jest doskonała.

Jeżeli podwyższy się temperaturę w celu polepszenia tych współczynników przemiany, zmierzając do osiągnięcia procesu ekonomicznego, to stwierdza się, że wytwarzanie nitrylu bardzo szybko się wzmaga i nagle ilość wytwarzanych nitryli przeważa; należy wobec tego przyjąć uzyskanie małego współczynnika przemiany przy każdorazowym przejściu materiału wyjściowego ponad katalizatorem, lecz z otrzymywaniem dobrej wydajności produktu reakcji w stosunku do materiałów

wyjściowych, albo też uzyskiwać większy współczynnik przemiany, otrzymując jednak zato niezadowalającą wydajność.

Należy zaznaczyć również, że niektóre katalizatory w miarę wzrostu temperatury, np. począwszy od 220 — 230°C (nikiel), powodują rozkład pewnej części alkoholu, wprowadzonego do procesu, przekształcając go na odpowiedni węglowodór nasycony, co zmniejsza wydajność ostateczną amin pierwszorzędowych.

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób, obejmujący zespół zabiegów, umożliwiających osiągnięcie całkowitej wydajności amin pierwszorzędowych z danego alkoholu oraz zapewniających wysoką %-owość przemiany przy każdorazowym przejściu materiału wyjściowego ponad katalizatorem lub katalizatorami, użytymi w taki sposób, ażeby proces uczynić ekonomicznym.

Sposób według wynalazku niniejszego polega zasadniczo na tem, że w pierwszej

fazie uskutecznia się częściową przemianę alkoholu w nityl, a następnie tak wytworzony nityl częściowo się uwodornia w drugiej fazie. Od otrzymanej mieszaniny oddziela się aminę pierwszorzędową, a pozostałość rozdziela się na nityl, który kieruje się najlepiej do fazy uwodorniania, oraz na mieszaninę alkoholu niezmienionego i aminy drugorzędowej i trzeciorzędowej, którą wprowadza się zpowrotem do obiegu jednocześnie z doprowadzanym alkoholem świeżym.

Sposób według wynalazku niniejszego wykonywa się następująco.

Alkohol, przeznaczony do obróbki, dopływający z kadzi 1, wprowadza się do pieca katalitycznego 2 jednocześnie z dużym nadmiarem amonjaku gazowego, tłoczonego zapomocą przewietrznika 3. Piec ten jest załadowany katalizatorem odwodniającym, ogrzanym do temperatury wystarczającej, aby znaczna część alkoholu doprowadzanego uległa przemianie na nityl z odpowiednim wytworzeniem wodoru czystego.

Gazy i pary, uchodzące z pieca 2, oziębia się w chłodnicy 4 tak, aby obniżyć odpowiednio ich temperaturę, i wprowadza się je do drugiego pieca katalitycznego 5, zaopatrzonego w katalizator uwodorniający. Wskutek działania tego katalizatora w temperaturze odpowiedniej, panującej w piecu, oraz wskutek znacznego nadmiaru wodoru, zawartego w gazach, pochodzących z pieca 2, nityl zostaje energicznie uwodorniony na odpowiednie aminy.

Gazy i pary, uchodzące z pieca katalitycznego 5, płyną następnie do chłodnicy 6, w której odbywa się częściowe skroplenie, podczas gdy nadmiar amonjaku gazowego i wodoru, nasycony parą cieczy skroplonej, zebranej w zbiorniku 7, odprowadza się bez przerwy do pieca 2 zapomocą przewietrznika 3. Jednocześnie przewodem 8 doprowadza się bez przerwy potrzebną ilość amonjaku gazowego.

Produkt, skroplony w zbiorniku 7, składa się z amin: pierwszorzędowej, drugorzędowej i trzeciorzędowej, z pewnej ilości alkoholu niezmienionego, jak również z dość dużej ilości nitylu i naturalnie wody, wytworzonej podczas reakcji. Produkt ten zapomocą pompy odprowadza się do kadzi 9, skąd spływa on do kolumny 10, w której uwalnia się od rozpuszczonego amonjaku gazowego, odprowadzanego zpowrotem do obiegu.

Amina pierwszorzędowa, której punkt wrzenia jest najniższy, zostaje następnie z łatwością oddzielona przez destylację w kolumnie 11, u wierzchołka której zbiera się ją przez przewód 12.

Natomiast nityl i alkohol, których punkty wrzenia są prawie jednakowe, można jedynie rozdzielić, wyzyskując właściwość nitylu tworzenia z wodą mieszaniny o składzie stałym, której punkt wrzenia jest niższy od punktu wrzenia mieszaniny azeotropowej, tworzącej się ewentualnie z wody i alkoholu. Również po oddzieleniu aminy pierwszorzędowej u wierzchołka kolumny 11 mieszaninę, stanowiącą pozostałość, przeprowadza się do kolumny 13, u wierzchołka której odbiera się mieszaninę o punkcie wrzenia minimum, składającą się z wody i nitylu. Mieszanina ta rozdziela się samoczynnie na dwie warstwy, z wyjątkiem tylko przypadku, gdy chodzi o octan nitylu, który bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie.

Nityl może zawierać bez szkody pewną ilość alkoholu; po rozwarstwieniu cieczy w dekantowniku 14 kieruje się nityl do procesu uwodorniania w miejscu 15 przy wlocie do pieca uwodorniającego 5.

Kolumna 13 umożliwia nie tylko oddzielenie nitylu, lecz także odwodnienie mieszaniny zapomocą mieszaniny azeotropowej wody - nitylu. Jeżeli mieszanina ta nie rozdziela się na warstwy, co ma miejsce np. w przypadku aceto - nitylu, to można usunąć z niej wodę przez traktowanie stę-

żonym roztworem wodnym soli, np. roztworem węglanu potasowego.

W każdym razie u podstawy kolumny 13 otrzymuje się mieszaninę bezwodną alkoholu i amin: drugorzędowej i trzeciorzędowej. Otóż stwierdzono, że aminy te mogą się ilościowo przetworzyć zpowrotem w aminy pierwszorzędowe pod działaniem amonjaku, jeżeli pracę przeprowadza się ściśle w warunkach reakcji w piecu 2. Dlatego też zaleca się wprowadzanie zpowrotem mieszaniny alkoholu i amin; odciągniętej u podstawy kolumny 13, do obiegu ogólnego przy wlocie do katalitycznego pieca nitrylowego, t. j. z doprowadzaniem alkoholu świeżego. Jednakże nie przekracza się zakresu wynalazku niniejszego, kierując odzyskane produkty do jakiegokolwiek innego punktu obiegu.

W każdym razie, skoro aparat, w którym skutecznia się reakcję tę, raz osiągnie stan równowagi po kilku pierwszych godzinach pracy, stwierdza się, że gaz z niego nie uchodzi. Wprowadza się do niego jedynie amonjak gazowy i alkohol, a uchodzi z niego jedynie amina pierwszorzędowa z wydajnością, równą ilości teoretycznej, gdyż niema wytwarzania się węglowodorów.

Aby zwiększyć jeszcze skuteczność procesu, można pracę prowadzić pod ciśnieniem niższym lub wyższym od atmosferycznego, następnie przewietrznik można np. umieścić tak, ażeby wytworzyć próżnię w piecu odwodorniającym oraz nadprężność — w piecu uwodorniającym.

W zakres wynalazku niniejszego wchodzi również przeprowadzanie procesu odwodorniania w takiej temperaturze, iż jednocześnie z nitrylem tworzą się aminy w małej ilości.

Przykład I. Do pieca katalitycznego 2, wypełnionego niklem zredukowanym, umieszczonym na podłożu lub bez podłoża i ogrzanym do temperatury 200°C, wprowadza się butanol (punkt wrzenia 117°C) z

szybkością 10 kg/godz. Przewietrznik 3 doprowadza gaz z szybkością około 30 m³/godz; gaz ten w 75% stanowi amonjak. Katalizator w piecu 5 jest utworzony również z niklu, lecz ogrzanego do temperatury zaledwie 90 — 100°C.

U wierzchołka kolumny 10 odbiera się jedno - butylo - aminę o punkcie wrzenia 78°C. U wierzchołka kolumny 13 stwierdza się temperaturę 88°C, odpowiadającą mieszaninie woda - butylo - nitryl o punkcie wrzenia = minimum. Tę mieszaninę odprowadza się do dekantacji w dekantowniku 14.

Górna warstwa, oddzielona w tym dekantowniku, jest utworzona z butyro - nitrylu, zawierającego nieco wody i butanolu; kieruje się ją do obiegu procesu uwodorniania w miejscu 15 przy wlocie do pieca 5. Warstwę wodną, odciągniętą w dekantowniku 14, obrabia się w małej kolumnie pomocniczej 16 w celu usunięcia rozpuszczonej w niej małej ilości butyro - nitrylu i alkoholu, którą odprowadza się do chłodnicy kolumny 13. U podstawy kolumny 16 spływa czysta woda.

U podstawy kolumny 13 otrzymuje się mieszaninę bezwodną butanolu, dwubutylo - aminy i trójbutylo - aminy. Mieszaninę tę odprowadza się do kadzi 1 ze świeżym butanolem.

Przy każdorazowym przepływie butanolu 60% jego ilości ulega przemianie na jedno - butylo - aminę z wydajnością równą ilości teoretycznej, gdyż nie tworzą się ani węglowodory, ani produkty uboczne, ponieważ dwubutylo - amina i trójbutylo - amina ulegają ciągle ponownej przemianie w nitryl w piecu 2, jak to wyjaśniono powyżej.

Przykład II. W tym samym aparacie, jak w przykładzie I, umieszcza się zredukowaną miedź w piecu 2, służącym do odwodorniania, w piecu zaś do uwodorniania 3 umieszcza się nikiel zredukowany. Przy ogrzaniu pieców odpowiednio do 360°C i

90°C otrzymuje się całkowitą przemianę butanolu na butylo - aminę.

Przykład III. Alkohol etylowy można przemienić na jedno - etylo - aminę, załadowując oba piece miedzią zredukowaną i ogrzewając pierwszy piec do 340°C, a drugi — do 170°C.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania, amin pierwszorzędowych przez traktowanie alkoholi alifatycznych amonjakiem w obecności katalizatorów, znamienny tem, że fazę odwodorniania, w ciągu której alkohole ulegają przekształceniu częściowemu w nitryle w obecności znacznego nadmiaru amonjaku w temperaturze stosunkowo wysokiej, łączy się z następującą potem fazą uwodorniania, podczas trwania której mieszaninę nitrylu i wodoru, wytworzoną w pierwszej fazie, przekształca się częściowo w aminy w temperaturze znacznie niższej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że mieszaninę gazową, pochodzącą z fazy uwodorniania, poddaje się częściowemu skropleniu, a produkty nieskroplone wprowadza się zpowrotem do obiegu, skierowując je do aparatu odwodorniającego.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tem, że z mieszaniny odpędza się amonjak rozpuszczony, następnie poddaje się ją destylacji w celu odciągnięcia aminy pierwszorzędowej, jako początkowego pro-

duktu destylacji, poczem od produktu, stanowiącego niedogon, oddziela się nitryl w postaci mieszaniny o stałym składzie z wodą, która to mieszanina jest bardziej lotna od mieszaniny o stałym składzie, utworzonej ewentualnie z alkoholu i wody.

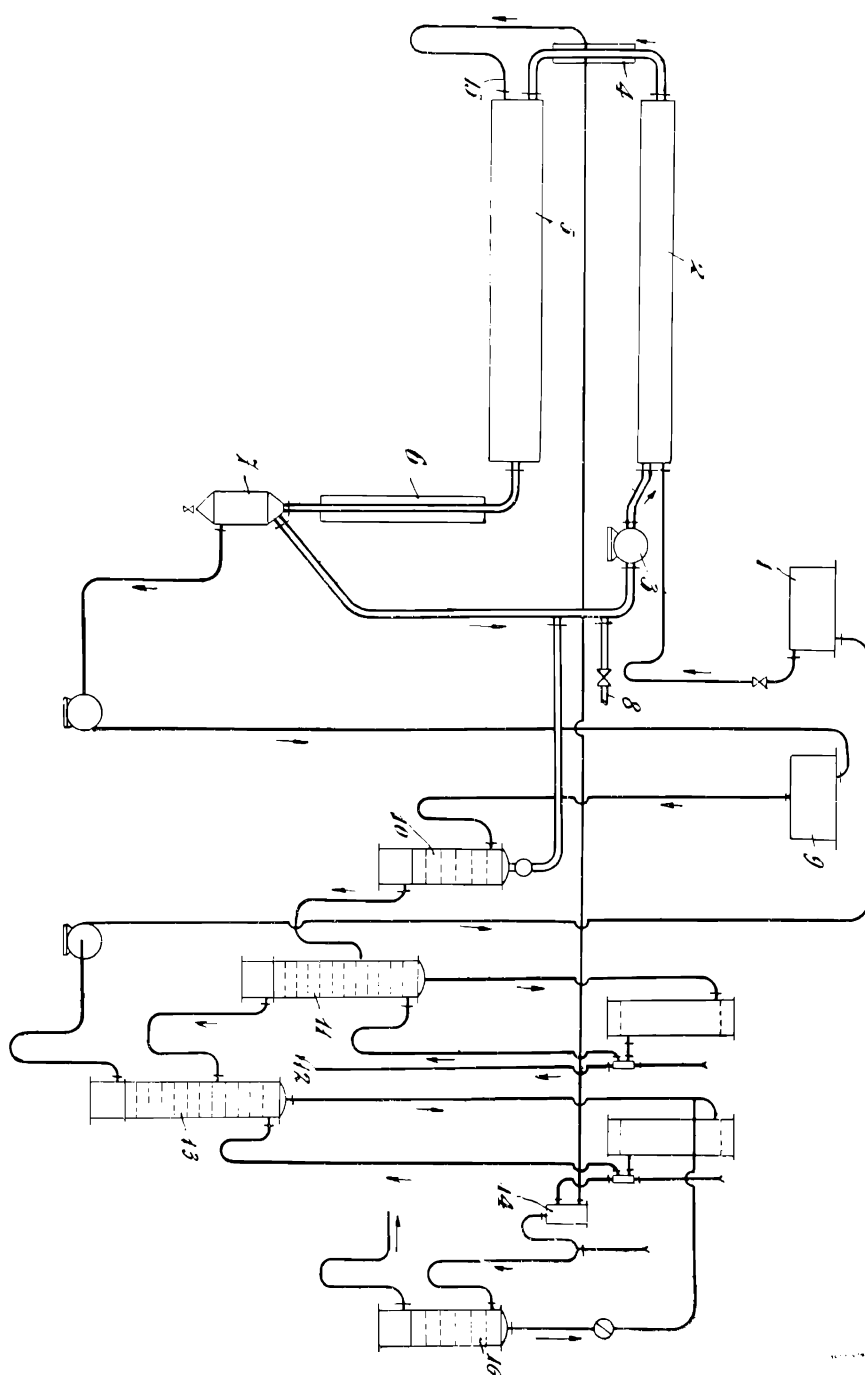
4. Sposób według zastrz. 1, 2 lub 3, znamienny tem, że gdy mieszanina o najniższym punkcie wrzenia, utworzona z wody i z nitrylu, rozwarstwi się samorzutnie, to warstwę, bogatą w nitryl, skierowuje się zpowrotem do fazy, w której zachodzi uwodornianie, warstwę zaś wodną destyluje się, aby z niej uzyskać produkty rozpuszczone, które odprowadza się do odpowiedniego punktu obiegu.

5. Sposób według zastrz. 2, 3 albo 4, znamienny tem, że odwadnianie azeotropowe mieszaniny alkoholu i aminy drugorzędowej i trzeciorzędowej uskutecznia się podczas oddzielania nitrylu, który służy, jako nośnik wody, i tak odzyskaną bezwodną mieszaninę wprowadza się do fazy, w której zachodzi odwodornianie, wraz z alkoholem świeżym.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że część obróbki albo całą obróbkę uskutecznia się pod ciśnieniem większym lub mniejszym od atmosferycznego.

Usines de Melle
(Société Anonyme).

Zastępca: K. Czempiński,
rzecznik patentowy.



BIOTECH