



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40219

Kl. 12 o, 16

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania formamidu i N-podstawionych formamidów

Patent trwa od dnia 21 stycznia 1956 r.

W ostatnich czasach formamid i jego N-alkylowane pochodne zyskały w dużym stopniu znaczenie w przemyśle. I tak np. formamid stosuje się w dużych ilościach do wytwarzania cyjanowodoru, podczas gdy alkilowane formamidy uzyskały doniosłe znaczenie jako rozpuszczalniki do różnych celów, np. do polimeryzacji przy wytwarzaniu włókien orlonowych i biellzyny. Do wszystkich tych celów muszą być one szczególnie czyste.

Wiadomo, że formamidy można wytworzyć z amoniaku lub aminy przez zadanie ich środkami formylującymi w obecności słabo alkalicznych katalizatorów. Wymagane przy tym temperatury są jednak stosunkowo wysokie, wskutek czego otrzymuje się niezadawalające wydajności na skutek reakcji ubocznych. Proponowano ponadto wytwarzać formamid z tlenku węgla i amoniaku, doprowadzając oba te gazy do reakcji ze sobą pod ciśnieniem w obecności alkoholu sodowego lub podobnego katalizatora, przy odpowiednio energicznym mieszaniu składników reakcji. Ten sposób postępowania posiada nie tylko wszystkie niedogod-

ności związane ze sposobem nie ciągłym, lecz również i tę niedogodność, że oba składniki reakcji trzeba dozować w ilościach ściśle stechiometrycznych, a ponadto trzeba zużywać duże ilości kosztownie wytwarzanego metylanu sodowego.

Dalsza niedogodność dotychczas znanych sposobów polega na tym, że otrzymany produkt surowy zawiera substancje, które przy frakcjonowaniu częściowo rozkładają się. W celu przeciwdziałania temu zjawisku, frakcjonowanie przeprowadza się w próżni, co przysparza dodatkowych kosztów. Wiadomo również, że amidy kwasu węglowego wytwarza się działaniem tlenku węgla na aminę w obecności metali zdolnych do tworzenia karbonylków.

Sposób ten jednak na skutek nadzwyczaj silnych trujących właściwości karbonylków metali jest kłopotliwy przy stosowaniu w przemyśle.

Stwierdzono, że formamidy można wytworzyć w sposób ciągły w temperaturze niższej, unikając dozowania zawierających azot związków w postaci gazowej i tworzenia się szkodli-

wych produktów ubocznych, skoro mieszaninę zawierających azot związków w stanie ciekłym **1043-16** można złączyć z alkoholem alifatycznym poddając mieszaninę reakcji z tlenkiem węgla lub z gazami zawierającymi tlenek węgla i praktycznie pozbawionymi tlenu i do mieszaniny dodać jako katalizatorów niewielkich ilości alkoholu metalu, np. alkoholu metalu użytego do reakcji. Stosuje się przy tym wyłącznie alkohole metali, które nie są zdolne do wytwarzania karbonylków, najkorzystniej alkohole metali alkalicznych. Reakcja przebiega tak łatwo, że nie ma potrzeby przedsięwziąć szczególnych zabiegów, mających na celu dokładne zmieszanie fazy gazowej z fazą ciekłą.

Stwierdzono przy tym nadspodziewanie, iż mieszanina użyta do reakcji, składająca się ze związku zawierającego azot i alkoholu może zawierać niewielką ilość alkoholu to jest mniej niż 0,5 mola alkoholu na 1 mol związku zawierającego azot, a najkorzystniej 30—10% moli. Obecność już utworzonego formamidu w mieszaninie w żadnym razie nie jest konieczna.

Pod wyrażeniem formamidy należy rozumieć obok czystego formamidu również wszystkie podstawione przy azocie formamidy dające się zastosować w przemyśle. W celu otrzymania odpowiedniego formamidu jako materiał wyjściowy stosuje się bądź amoniak lub amoniak jedno- lub dwupodstawiony. Przy wytwarzaniu formamidów podstawionych można stosować zarówno arylo- jak również alkiloaminę. Można również stosować arylo-alkiloaminę lub np. dwualkiloaminę o jednakowych grupach alkilowych.

Temperaturę reakcji dobiera się tak niską jak to jest możliwe w zależności od rodzaju użytego związku zawierającego azot. Na ogół proces prowadzi się w temperaturze między 50° i 100°, najkorzystniej między 70° i 80°.

Cisnienie potrzebne do przeprowadzania reakcji musi być co najmniej tak wysokie, aby użyta mieszanina składająca się ze związku zawierającego azot i alkoholu pozostała w temperaturze reakcji w stanie ciekłym. W celu jednak podwyższenia szybkości reakcji korzystnie jest utrzymywać ją na poziomie wyższym.

Do mieszaniny dodaje się jako katalizatorów alkohole metali alkalicznych, zwłaszcza alkoholu sodowego. Stosuje się w niewielkiej ilości uzależnionej od rodzaju użytego do reakcji związku zawierającego azot, wynoszącej

0,5—10 kg sodu na metr sześcienny mieszaniny składającej się ze związku zawierającego azot i alkoholu.

Zaletę sposobu według wynalazku stanowi okoliczność, iż zupełnie zbędną rzeczą jest stosowanie czystego tlenku węgla. I tak np. można stosować otrzymywane w przemyśle mieszaniny tlenku węgla i wodoru. Przy tym jednak jest rzeczą konieczną zastosowanie wyższego ciśnienia całkowitego np. 200 atm. odpowiednio do ciśnienia cząstkowego tlenku węgla. W razie potrzeby można jednak pracę prowadzić bez trudu pod tym ciśnieniem przy użyciu czystego tlenku węgla. W celu ochrony katalizatorów we wszystkich przypadkach jest rzeczą niezbędną, aby użyte gazy były całkowicie pozbawione dwutlenku węgla. Ponadto według wynalazku konieczne jest stosowanie gazów praktycznie wolnych od tlenu. Rozumie się przez to, iż zawartość tlenu jest niższa od 0,01%, najkorzystniej poniżej 0,005%.

Wieża reakcyjna, w której prowadzi się proces, zbudowana jest najkorzystniej jako chłodnica rurowa, w celu odprowadzania wydzielającego się podczas reakcji ciepła za pomocą środka chłodzącego. Rozumie się samo przez się, że ciecz reakcyjną można utrzymywać w obiegu kołowym, przepuszczając ją przez wieżę reakcyjną i chłodnicę i w ten sposób usuwać ciepło reakcji na zewnątrz wieży reakcyjnej. Gaz i ciecz można przepuszczać przez wieżę reakcyjną zasadniczo w jednym i tym samym kierunku jak również w przeciwnym. Stwierdzono jednak, że korzystniej jest w większości przypadków przepuszczać je w jednym i tym samym kierunku. Ilość gazu rozprężonego z naczynia reakcyjnego jest zależna od zawartości tlenku węgla w obcych gazach i wynosi ona w przypadku czystego tlenku węgla zero. Ilość cieczy jaką należy przepuszczać przez wieżę odmierza się w ten sposób, aby można było osiągnąć ilościową lub prawie ilościową przemianę zawierających azot związków na odpowiedni formamid, co można łatwo kontrolować, mierząc gęstość cieczy odpływającej. Rozumie się, że naczynie reakcyjne może być zbudowane jako wieża reakcyjna, zaopatrzona w płaszcz chłodzący lub w inny znany sposób.

Wyphywającą z naczynia reakcyjnego mieszaninę można przez zwykłą destylację rozdzielić na przedgon i amid. Szczególną zaletą sposobu według wynalazku stanowi obok jego ciągłości i wysokich wydajności fakt otrzymywania z naczynia reakcyjnego produktu tak czystego, że w przeważającej ilości przypadków

otrzymany amid można destylować bez użycia próżni. Wyjątek stanowią tylko takie amidy, które w odnośnej temperaturze nie są trwałe.

Przykład I. Mieszaninę amoniaku i metanolu, zawierającą 35% molowych metanolu zadaje się metylanem sodowym w ilości odpowiadającej 4,5 kg sodu na 1 metr sześcienny mieszaniny i doprowadza się do zetknięcia w sposób ciągły w naczyniu reakcyjnym, w którym przez ochłodzenie pośrednie utrzymuje się temperaturę na poziomie 80°, z 95%-owym tlenkiem węgla (resztę stanowi azot i 0,008% tlenu) pod ciśnieniem 70 atm. Gromadzący się podczas reakcji azot wraz z niewielką ilością tlenku węgla odpręża się. Ilość przepływającej przez naczynie cieczy odmierza się tak, aby pochłonęła ona potrzebną stechiometrycznie ilość tlenku węgla w stosunku do użytej ilości amoniaku. Przy odprężaniu cieczy uwalnia się tlenek węgla, który nie uległ reakcji i który doprowadza się do sieci gazów grzejących. Ciecz zaś poddaje się destylacji frakcjonowanej, przy czym za pomocą jednego zabiegu roboczego otrzymuje się zupełnie czysty formamid z wydajnością 98,6% obliczoną w stosunku do użytej ilości amoniaku.

Przykład II. Mieszaninę dwuetyloaminy i propanolu zadaje się taką ilością propylanu sodowego, jaka odpowiada 1 kg sodu na metr sześcienny mieszaniny i doprowadza do zetknięcia w naczyniu reakcyjnym zbudowanym jako chłodnica rurowa z gazem do syntezy (34% CO, 66% H₂), pozbawionym CO₂ i zawierającym O₂ w ilości 0,005% pod ciśnieniem 200 atm. Ciekła mieszanina i gaz płyną w jednym i tym samym kierunku przez rury otoczone z zewnątrz wodą zasilającą kocioł, która podgrzewa się ciepłem reakcji. Gaz przepuszcza się przez naczynie reakcyjne w takiej ilości, iż tylko 10% zawartego w nim tlenku węgla reaguje z aminą. Gaz opuszczający naczynie reakcyjne posiada skład odpowiedni do syntezy metanolu i tam się go doprowadza. Ilość przepływającej cieczy odmierza się tak, aby w stosunku do użytej dwuetyloaminy ciecz pochłonięła wymaganą stechiometrycznie ilość tlenku

węgla. Przy odprężeniu z cieczy uwalnia się tlenek węgla, który nie uległ reakcji. Dodaje się go do gazu surowego idącego do urządzenia konwersyjnego. Dalsza przeróbka otrzymanej cieczy polega na destylacji frakcjonowanej, przy czym otrzymuje się czysty dwuetyloformamid z wydajnością 99,1%, licząc w stosunku do przereagowanej dwuaminy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania formamidu i N-podstawionych formamidów za pomocą reakcji odpowiednich związków azotowych z tlenkiem węgla pod ciśnieniem w obecności alkoholanów metali alkalicznych, znamienny tym, że odpowiednie związki azotowe w stanie ciekłym z niewielką ilością alkoholu alifatycznego poddaje się reakcji ciągłej z tlenkiem węgla lub innym zawierającym tlenek węgla gazem, praktycznie pozbawionym tlenu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że ilość dodawanego do związku azotowego alkoholu alifatycznego wynosi mniej niż 50% molowych, najkorzystniej 30—10% molowych.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że przy użyciu dowolnego gazu zawierającego tlenek węgla zamiast czystego tlenku węgla utrzymuje się ciśnienie ogólne tym wyższe im niższa jest zawartość tlenku węgla w gazie.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że ciepło reakcji doprowadza się z cieczy reakcyjnej za pomocą ochładzania pośredniego, przy czym ciecz i gaz przepuszcza się przez naczynie reakcyjne w jednym i tym samym kierunku.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że stosuje się gazy o zawartości tlenu wynoszącej mniej niż 0,01% objętościowo, najkorzystniej mniej niż 0,005% objętościowo.

VEB Leuna-Werke

„Walter Ulbricht”

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych